# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

## VIERTE AUFLAGE

## ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

## SECHSUNDZWANZIGSTER UND SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND

ALS ERGÄNZUNG
DES SECHSUNDZWANZIGSTEN UND SIEBENUNDZWANZIGSTEN BANDES
DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

*PUBLISHERS*

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1938

**Mitarbeiter:**

Günther Ammerlahn
Margarete Baumann
Horst Elsner
Ilse Gaede
Emil Gerisch
Eberhard Hackenthal
Fritz Höhn
Hermann Homann
Konrad Ilberg
Benno Kühn
Gerhard Langer
Elisabeth Materne
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Karl Ott
Heinz Pallutz
Otto Sachtleben
Eugen Weegmann

# Inhalt.


| | Seite |
|---|---|
| Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen | XXV |
| Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen | XXVI |
| Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen | XXVIII |
| Weitere Abkürzungen | XXXI |
| Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen | XXXI |
| Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten | XXXII |
| Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk | XXXII |


---

Dritte Abteilung.

## Heterocyclische Verbindungen.

(Schluß.)

## 10. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 N).

### I. Stammkerne.


| | Seite |
|---|---|
| A. Stammkerne $C_nH_{2n+3}N_3$ (z. B. Triäthylidentriamin) | 3 |
| B. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N_3$ | 4 |
| C. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N_3$ (z. B. Triazole) | 5 |
| D. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N_3$ (z. B. 1.3.5-Triazin mit Cyanurchlorid) | 7 |
| E. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N_3$ | 9 |
| F. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N_3$ (z. B. Benztriazol [Derivate]) | 9 |
| G. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N_3$ (z. B. C-Phenyl-triazole) | 15 |
| H. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N_3$ | 16 |
| J. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N_3$ (z. B. Naphthotriazol) | 17 |
| K. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N_3$ | 20 |
| L. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N_3$ | 21 |
| M. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N_3$ | 23 |
| N. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N_3$ | 23 |
| O. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N_3$ (z. B. Kyaphenin) | 24 |
| P. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N_3$ | 25 |
| Q. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N_3$ | 25 |
| R. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N_3$ | 25 |
| S. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N_3$ | 27 |
| T. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N_3$ | 27 |
| U. Stammkerne $C_nH_{2n-45}N_3$ | 28 |


### II. Oxy-Verbindungen.

#### A. Monooxy-Verbindungen.


| | |
|---|---|
| 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$ (z. B. 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol) | 28 |
| 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$ | 31 |
| 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON_3$ | 31 |
| 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$ | 32 |
| 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$ | 32 |

Seite

6. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}ON_3$ . . . . . . . . . 32
7. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}ON_3$ (z. B. 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin) . . 33
8. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}ON_3$ . . . . . . . . . . 33

**B. Dioxy-Verbindungen.**

1. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-1}O_2N_3$ . . . . . . . . . 33
2. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_2N_3$ . . . . . . . . . 34
3. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ . . . . . . . . . 35

**C. Trioxy-Verbindungen.**

1. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ . . . . . . . . . 35
2. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N_3$ . . . . . . . . . 35
3. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_3N_3$ (z. B. Trioxy-kyaphenin) . . . . . . . . . . . 36

## III. Oxo-Verbindungen.

**A. Monooxo-Verbindungen.**

1. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-1}ON_3$ (z. B. Triazolon) . 36
2. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}ON_3$ . . . . . . . . . . 40
3. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}ON_3$ . . . . . . . . . . 41
4. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}ON_3$ . . . . . . . . . . 41
5. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}ON_3$ (z. B. Oxo-dihydro-benzotriazin) . . . . . . . . . 43
6. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}ON_3$ . . . . . . . . . . 49
7. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}ON_3$ . . . . . . . . . . 49
8. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}ON_3$ (z. B. Pyridino-chinazolon) . . . . . . . . . . . 50
9. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}ON_3$ . . . . . . . . . . 52
10. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}ON_3$ . . . . . . . . . . 52
11. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}ON_3$ . . . . . . . . . . 55
12. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}ON_3$ . . . . . . . . . . 56
13. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}ON_3$ . . . . . . . . . . 56
14. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}ON_3$ . . . . . . . . . . 56

**B. Dioxo-Verbindungen.**

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-1}O_2N_3$ . . . . . . . . . 56
   Urazol $C_2H_3O_2N_3$ . . . . . . . . 56
   Funktionelle Derivate des Urazols (z. B. Guanazol) . . . . . . . . 57
   Schwefelanaloga des Urazols . . . 61
   Dioxo-hexahydrotriazin $C_3H_5O_2N_3$ . 63
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_2N_3$ (z. B. Dioxo-methyl-tetrahydrotriazin) . . . . . 63
3. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_2N_3$ . . . . . . . . . 66
4. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ . . . . . . . . . 67
5. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_2N_3$ . . . . . . . . . 68
6. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_2N_3$ . . . . . . . . . 70
7. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_2N_3$ (z. B. Indol-methylpyrazol-indigo) . . . . . 70
8. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_2N_3$ (z. B. Phthalyl-benztriazol) . . . . . . . . . . 71
9. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_2N_3$ . . . . . . . . . 72
10. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-35}O_2N_3$ . . . . . . . . . 73

**C. Trioxo-Verbindungen.**

1. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ (Cyanursäure) . 73
2. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_3N_3$ . . . . . . . . . 77
3. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_3N_3$ . . . . . . . . . 77
4. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N_3$ . . . . . . . . . 78

**D. Tetraoxo-Verbindungen.**

1. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_4N_3$ . . . . . . . . . 79
2. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_4N_3$ . . . . . . . . . 79

**E. Hexaoxo-Verbindungen.**

Paramid $C_{12}H_3O_6N_3$ . . . . . . . . . . . 79

Seite

**F. Oxy-oxo-Verbindungen.**

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-1}O_2N_3$ (Urazol [N-Derivate]) . . . 80
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_2N_3$ . . . 83
c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ . . . 84

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_3N_3$ . . . 84
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N_3$ . . . 84
c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_3N_3$ . . . 85
d) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_3N_3$ . . . 85

## IV. Carbonsäuren.

**A. Monocarbonsäuren.**

1. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-3}O_2N_3$ [z. B. 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4)] . . . 86
2. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-5}O_2N_3$ . 87
3. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-9}O_2N_3$ . 88
4. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-11}O_2N_3$ 89
5. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-35}O_2N_3$ 89

**B. Dicarbonsäuren.**

1. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-3}O_4N_3$ . . 89
2. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-5}O_4N_3$ . . 90
3. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-37}O_4N_3$ . . 90

**C. Tricarbonsäuren.**

Paracyanameisensäure . . . . . 91

**D. Oxy-carbonsäuren.**

*1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

Dioxytriazincarbonsäure . . . . . 91

*2. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

Oxytriazindicarbonsäure . . . . . 91

**E. Oxo-carbonsäuren.**

*1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-1}O_3N_3$ . 92
b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ . 92
c) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_3N_3$. 94
d) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-17}O_3N_3$. 94

*2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-3}O_4N_3$ . 95
b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-11}O_4N_3$. 95

*3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

Dioxopyrrolidin-pyrazolindicarbonsäure-spiran . . . . . 96

*4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.*

Trioxopyrrolidin-pyrazolindicarbonsäure-spiran . . . . . 96

## V. Sulfinsäuren.

Phenyl-triazolon-sulfinsäure usw. . . . . . 96

## VI. Sulfonsäuren.

**A. Monosulfonsäuren.**

Phenyl-benztriazol-sulfonsäure usw. . . 97

**B. Disulfonsäuren.**

Anthrachinonyl-naphthotriazol-disulfonsäure usw. . . . . . 97

**C. Oxy-sulfonsäuren.**

Bis-[oxysulfo-naphthotriazolyl]-carbanilid usw. . . . . . 98

## VII. Amine.

**A. Monoamine.**

1. **Monoamine** $C_nH_{2n}N_4$ . . . . . 99
2. **Monoamine** $C_nH_{2n-6}N_4$ (z. B. 5-Amino-4.7-dimethyl-benztriazol) 99
3. **Monoamine** $C_nH_{2n-8}N_4$ . . . . . 103
4. **Monoamine** $C_nH_{2n-12}N_4$ . . . . . 103
5. **Monoamine** $C_nH_{2n-20}N_4$ . . . . . 104

Seite

**B. Diamine.**

1. Diamine $C_nH_{2n-1}N_5$ . . . . . . . 104
2. Diamine $C_nH_{2n-5}N_5$ (5.6-Diamino-benztriazol [Derivate]) . . . . . 104
3. Diamine $C_nH_{2n-9}N_5$ . . . . . . 104

**C. Triamine.**

Melamin . . . . . . . . . . . . . . . 104

**D. Oxo-amine.**

Phenyl-anilino-benztriazolchinon usw. . . 105


## VIII. Hydrazine.


Phenyl-phenylacetylhydrazino-benzylmercapto-triazol usw. . . . . . . . . . . . . 105


## IX. Azo-Verbindungen.


Triazol-azo-naphthol usw.. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 106


## X. Diazo-Verbindungen.


Benztriazol-diazoniumhydroxyd usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . 107


## XI. Nitramine.


Phenyl-nitro-nitramino-benztriazol . . . . . . . . . . . . . . . . . . 107


## XII. Arsonsäuren.


Benztriazol-arsonsäure usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 107


# 11. Heteroklasse 4 N.

## I. Stammkerne.


A. Stammkerne $C_nH_{2n}N_4$ (z. B. Tetrazol) . . . . . . . . . . . . . . 108
B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_4$ (z. B. 1.2.4.5-Tetrazin) . . . . . . . . . 111
C. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_4$ (z. B. Purin) . . . . . . . . . . . . . 111
D. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_4$ (5-Phenyl-tetrazol [Derivate]) . . . . . . 112
E. Stammkerne $C_nH_{2n-10}N_4$ . . . . . 113
F. Stammkerne $C_nH_{2n-12}N_4$ . . . . 114
G. Stammkerne $C_nH_{2n-14}N_4$ . . . . . 115
H. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_4$ . . . . . 115
J. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_4$ (z. B. „Triaceton-tetrapyrrol“) . . . . 116
K. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_4$ (z. B. „Acetonpyrrol“) . . . . . . . . . 117
L. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N_4$ . . . . 118
M. Stammkerne $C_nH_{2n-26}N_4$ . . . . 118
N. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_4$ . . . . 118
O. Stammkerne $C_nH_{2n-34}N_4$ . . . . 119
P. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_4$ . . . . 119
Q. Stammkerne $C_nH_{2n-38}N_4$ . . . . 120
R. Stammkerne $C_nH_{2n-40}N_4$ . . . . 120
S. Stammkerne $C_nH_{2n-54}N_4$ . . . . 120
T. Stammkerne $C_nH_{2n-58}N_4$ . . . . 121


## II. Oxy-Verbindungen.


**A. Monooxy-Verbindungen.**

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_4$ 121
2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$ . . . . . . . . . . 121

**B. Dioxy-Verbindungen.**

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$ . . . . . . . . 122
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_4$ . . . . . . . . 122
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_4$ . . . . . . . . 122

## III. Oxo-Verbindungen.

Seite

A. Monooxo-Verbindungen.

1. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n}ON_4$ (Tetrazolon [Derivate]) . . . 123
2. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}ON_4$ (Desoxyxanthin [Derivate]) . . . 125
3. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}ON_4$ (z. B. Hypoxanthin) 125
4. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}ON_4$ . . . 129
5. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}ON_4$ . . . 130
6. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-60}ON_4$ . . . 130

B. Dioxo-Verbindungen.

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_2N_4$ („z. B. Acetylendiurein") . . . 130
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_2N_4$ . . . 131
3. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_2N_4$ . . . 131
   Xanthin $C_5H_4O_2N_4$ . . . 131
   Funktionelle Derivate des Xanthins (z. B. Guanin, Theophyllin, Theobromin, Kaffein) . . . 132
   Substitutionsprodukte des Xanthins (z. B. 8-Chlor-kaffein) . . . 140
   Schwefelanaloga des Xanthins . . 141
   „2.8-Dioxy-purin" $C_5H_4O_2N_4$ . . . 141
   Dioxo-Verbindungen $C_6H_6O_2N_4$, $C_8H_{10}O_2N_4$ usw. . . . 142
4. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_2N_4$ . . . 144
5. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_2N_4$ . . . 145
6. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_2N_4$ . . . 146
7. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_2N_4$ . . . 147
8. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_2N_4$ . . . 149
9. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_2N_4$ . . . 149
10. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-42}O_2N_4$ . . . 150

C. Trioxo-Verbindungen.

1. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_3N_4$ . . . 150
2. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_3N_4$ . . . 151
   Harnsäure $C_5H_4O_3N_4$ . . . 151
   Funktionelle Derivate der Harnsäure (z. B. N-methylierte Harnsäuren) 154
   Schwefelanaloga der Harnsäure . . 157
   Isoharnsäure $C_5H_4O_3N_4$ . . . 157
3. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_3N_4$ . . . 158

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_4N_4$ (z. B. Spirodihydantoin) . . . 159
2. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_4N_4$ . . . 161
3. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_4N_4$ . . . 161
4. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_4N_4$ . . . 161
5. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_4N_4$ . . . 161
6. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_4N_4$ . . . 162
7. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-44}O_4N_4$ . . . 162

E. Hexaoxo-Verbindungen.

1. **Hexaoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_6N_4$ (z. B. Hydurilsäure) . . . 162
2. **Hexaoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_6N_4$ . . . 165

F. Oktaoxo-Verbindungen.

„Diphthalyldiaminophenanthrenchinon" . . . 165

G. Oxy-oxo-Verbindungen.

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.*

**Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_2N_4$ . . . 166

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_3N_4$ (z. B. Harnsäurederivate wie 8-Phenoxy-kaffein) 167
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_3N_4$ . . . 169

*3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_4N_4$ . . . 170
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_4N_4$ . . . 170
c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_4N_4$ . . . 171

Seite

*4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.*

Harnsäureglykol $C_5H_6O_5N_4$ . . . . 172

*5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.*

5-Oxy-hydurilsäure $C_8H_6O_7N_4$ . . . 179

*6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_8N_4$ (z. B. Alloxantin) 181

b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_8N_4$ . . . . . . . . 182

## IV. Carbonsäuren.

**A. Monocarbonsäuren.**

1. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-2}O_2N_4$ [Tetrazol-carbonsäure-(5)]. . . . 183
2. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-8}O_2N_4$ . 184
3. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-14}O_2N_4$ 185

**B. Dicarbonsäuren.**

1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) . . . . . . . . . . . . . 185

**C. Oxy-carbonsäuren.**

„Diphenazin des Carminazarinchinons" 186

**D. Oxo-carbonsäuren.**

*1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-8}O_4N_4$ . 186

b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-18}O_4N_4$ . 187

*2. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

Acetylendiurein-dicarbonsäure-(7.8) . . 187

## V. Sulfonsäuren.

Tetrazol-sulfonsäure-(5) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 187

## VI. Amine.

**A. Monoamine.**

$\beta.\gamma$-Di-[imidazyl-(4)]-propylamin . . . 188

**B. Diamine.**

1. **Diamine** $C_nH_{2n-14}N_6$ . . . . . . 188
2. **Diamine** $C_nH_{2n-24}N_6$ . . . . . . 188

**C. Oxo-amine.**

5-Amino-hydurilsäure usw. . . . . . . . 189

**D. Oxy-oxo-amine.**

5-Amino-4-oxy-dihydroharnsäure usw. . 189

## VII. Diazo-Verbindungen.

5-Diazo-tetrazol . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 190

## VIII. Triazene.

5.5′-Diazoaminotetrazol . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 190

## IX. Tetrazene.

3-Phenyl-1-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen-(1)usw. . . . . . . . . . . . . . . . 191

## X. C-Quecksilber-Verbindungen.

8.8′-Mercuri-di-theophyllin usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 191

## 12. Heteroklasse 5 N.

### I. Stammkerne.

Seite
**A. Stammkerne** $C_nH_{2n-3}N_5$ . . . . . 192
**B. Stammkerne** $C_nH_{2n-9}N_5$ . . . . . 192
**C. Stammkerne** $C_nH_{2n-17}N_5$ . . . . 193
**D. Stammkerne** $C_nH_{2n-27}N_5$ . . . . 193

### II. Oxo-Verbindungen.

**A. Monooxo-Verbindungen.**
5.6-Azimino-benzimidazolon . . . . . . 193
**B. Dioxo-Verbindungen.**
1.3-Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-indolin . . . . . . . . 194
**C. Trioxo-Verbindungen.**
2.5.7-Trioxo-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizin . . . . . . 194

### III. Arsonsäuren.

2.3-Azimino-phenazin-arsonsäure-(6) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 194

## 13. Heteroklasse 6 N.

### I. Stammkerne.

**A. Stammkerne** $C_nH_{2n+4}N_6$ . . . . . 195
**B. Stammkerne** $C_nH_{2n-8}N_6$ . . . . . 195
**C. Stammkerne** $C_nH_{2n-18}N_6$ . . . . 196

### II. Oxo-Verbindungen.

**A. Monooxo-Verbindungen.**
Di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton . . . . . 196
**B. Dioxo-Verbindungen.**
Diaziminochinon, „Histidin-anhydrid" usw. . . . . . . . . . . . . . . . . 196

### III. Carbonsäuren.

Di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton-carbonsäure-(5) . . . . . . . . . . . . . . . . 198

## 14. Heteroklasse 8 N.

Di-tetrazolyl-(5.5') usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 199

## 15. Heteroklasse 9 N.

Trioxo-Verbindung $C_6H_3O_3N_9$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 200

## 16. Heteroklasse 12 N.

**A. Stammkerne** $C_nH_{2n-4}N_{12}$ . . . . 201
**B. Stammkerne** $C_nH_{2n-6}N_{12}$ . . . . 201

# 17. Heteroklasse 1 O, 1 N.

## I. Stammkerne.


Seite

A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}ON$ (z. B. Morpholin) . . . . . . . . . . 203
B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON$ (z. B. Oxazolin mit Thiazolin) . . . . 206
C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}ON$ (z. B. Oxazol mit Thiazol) . . . . . . 207
D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON$ . . . . . 209
E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON$ . . . . . 209
F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}ON$ (z. B. Anthranil, Benzoxazol) . . . . . 212
G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}ON$ . . . . 216
H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON$ . . . . 220
J. Stammkerne $C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Phenoxazin mit Phenthiazin) . . 222
K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}ON$ . . . . 234
L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON$ . . . . 237
M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Benzophenoxazine) . . . . . . . 239
N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}ON$ . . . . 242
O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}ON$ . . . . 242
P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}ON$ . . . . 243
Q. Stammkerne $C_nH_{2n-31}ON$ . . . . 244
R. Stammkerne $C_nH_{2n-39}ON$ . . . . 244


## II. Oxy-Verbindungen.

### A. Monooxy-Verbindungen.


1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ (z. B. Norscopolin mit Scopolin) . . . . . . . . . 245
2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ . . . . . . . . 248
3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ . . . . . . . . 249
4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ . . . . . . . 250
5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ . . . . . . . 250
6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . . . . 251
7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . . . . 253
8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . . . . . 254
9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . . . . 254
10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . . . . . 255
11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$ . . . . . . . . . 255


### B. Dioxy-Verbindungen.


1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . . . . . . 256
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ . . . . . . . . 256
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . . . . . 256
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . . . . . 257
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$ . . . . . . . . 258


### C. Trioxy-Verbindungen.


1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ . . . . . . . . . 258
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ . . . . . . . . 258


## III. Oxo-Verbindungen.

### A. Monooxo-Verbindungen.


1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$ [z. B. Oxazolidon-(2)] . . . . . . . . . . . 259
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ (z. B. Oxazolon-(2) [Derivate]) . . . . . . . . 263
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ . . . . . . . . . 266
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ . . . . . . . . . 266
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ [z. B. α.β-Benzisoxazolon mit Saccharin; Phenmorpholon-(3)] . . . . . . . . 266
6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ [z. B. 3-Phenylisoxazolon-(5), „Acetylanthranil"] 278
7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ . . . . . . . . . 284
8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. Naphthooxazolon) . . . . . . . . . . . . 286

Seite

9. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . . . . . . 289
10. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. „Benzoyl-anthranil") . . . . . . . . . . . 293
11. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . . . . . . 296
12. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . . . . . . . 300
13. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . . . . . . 300
14. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_2N$ . . . . . . . . . 300

**B. Dioxo-Verbindungen.**

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_3N$ 301
   2.4-Dioxo-oxazolidin $C_3H_3O_3N$ . . . 301
   Funktionelle Derivate des 2.4-Dioxo-oxazolidins (z. B. Pseudohydantoin) 301
   4-Oxo-2-thion-oxazolidin . . . . . 302
   2.4-Dioxo-thiazolidin (Senfölessigsäure) . . . . . . . . . . . . 303
   4-Oxo-2-thion-thiazolidin (Rhodanin) 309
   Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_3N$ usw. 312
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_3N$ . . . . . . . . . 314
3. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_3N$ . . . . . . . . . 318
4. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . . . . . . 319
5. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Isatosäure-anhydrid [Derivate]) . . . . . . 319
6. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. 4.5-Dioxo-3-phenyl-isoxazolin [Derivate], 2.4-Dioxo-5-benzal-oxazolidin [Derivate]) . . . . . . . . . 325
7. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . . . . . . 337
8. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_3N$ . . . . . . . . . 338
9. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . . . . . . 340
10. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_3N$ (z. B. Cumaron-indol-indigo mit Thionaphthen-indol-indigo) . . . . . . . . 341
11. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_3N$ . . . . . . . . . 345
12. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_3N$ . . . . . . . . . 346
13. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}O_3N$ . . . . . . . . . 347
14. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-35}O_3N$ . . . . . . . . . 348
15. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-39}O_3N$ . . . . . . . . . 349

Seite

**C. Trioxo-Verbindungen.**

1. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_4N$ . . . . . . . . . 349
2. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . . . . . . 351
3. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . . . . . . 351
4. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-33}O_4N$ . . . . . . . . . 351
5. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-39}O_4N$ . . . . . . . . . 352

**D. Tetraoxo-Verbindungen.**

1. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-43}O_5N$ (Diphthalyl-phenoxazine) . . . . . . . . . 352
2. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-45}O_5N$ . . . . . . . . . 353

**E. Oxy-oxo-Verbindungen.**

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . . . . . . 354
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_3N$ . . . . . . . . . 354
c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_3N$ . . . . . . . . . 356
d) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_3N$ . . . . . . . . . 356
e) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . . . . . . 357
f) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_3N$ . . . . . . . . . 358
g) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . . . . . . 358
h) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_3N$ . . . . . . . . . 361
i) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_3N$ . . . . . . . . . 362

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_4N$ . . . . . . . . . 362
b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_4N$ . . . . . . . . . 362
c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_4N$ . . . . . . . . . 363
d) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . . . . . . 363
e) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_4N$ . . . . . . . . . 364
f) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_4N$ . . . . . . . . . 366

Seite

g) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_4N$ . . . . . . . . . 367

h) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_4N$ . . . . . . . . . 367

i) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . . . . . . 370

k) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_4N$ . . . . . . . . . 370

l) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_4N$ . . . . . . . . . 370

m) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}O_4N$ . . . . . . . . . 370

*3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_5N$ . . . . . . . . . 371

b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_5N$ . . . . . . . . . 372

c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_5N$ . . . . . . . . . 374

*4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.*

Dioxyphthalidyl-papaverolin . . . . . 375

## IV. Carbonsäuren.

### A. Monocarbonsäuren.

1. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-5}O_3N$ (z. B. Methylisoxazolcarbonsäure) . 375

2. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-9}O_3N$ . 376

3. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Anthroxansäure) . . . . 376

4. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_3N$ . 379

5. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-15}O_3N$ . 380

6. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-17}O_3N$ . 381

7. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-19}O_3N$ . 381

8. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-21}O_3N$ (Diphenylisoxazolcarbonsäure) . . 382

9. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-23}O_3N$ . 382

### B. Dicarbonsäuren.

1. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-7}O_5N$ . . 383

2. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_5N$ . . 383

3. **Dicarbonsäuren** $C_nH_{2n-15}O_5N$ . . 383

### C. Oxy-carbonsäuren.

*1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_4N$ . 384

b) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-15}O_4N$ . 384

c) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-17}O_4N$ . 384

*2. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

Noropiansäureisoxim . . . . . . . . . 385

*3. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

Oxyisoxazoldicarbonsäure . . . . . . . 385

*4. Oxy-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.*

Tetraoxy-phenoxazin-tetracarbonsäure 385

### D. Oxo-carbonsäuren.

*1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-5}O_4N$ . 386

b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . 387

c) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. „Acetylanthranilcarbonsäure") . . . . . . . . . . . 388

d) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-15}O_4N$ . 389

e) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-19}O_4N$ . 389

f) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-21}O_4N$ . 390

g) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . 390

*2. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-5}O_5N$ . 390

b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-13}O_5N$ . 392

c) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-15}O_5N$ . 392

*3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-9}O_6N$ . 393

b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-41}O_6N$ . 393

*4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.*

a) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-9}O_7N$ . 393

b) **Oxo-carbonsäuren** $C_nH_{2n-39}O_7N$ . 394

### E. Oxy-oxo-carbonsäuren.

Phenyl-[dioxy-carboxy-benzal]-oxazolon usw. . . . . . . . . . . . . . . 394

## V. Sulfonsäuren.

Seite

**A. Monosulfonsäuren.**

Benzoxazolsulfonsäure (mit Benzthiazolsulfonsäure) usw. . . . . . . . . . 395

**B. Oxy-sulfonsäuren.**

Oxy-phenyl-[naphtho-thiazol]-sulfonsäure usw. . . . . . . . . . . . . 397

**C. Oxo-sulfonsäuren.**

Methyl-benzthiazolthion-sulfonsäure usw. 397

## VI. Amine.

**A. Monoamine.**

1. **Monoamine** $C_nH_{2n}ON_2$ . . . . . . 398
2. **Monoamine** $C_nH_{2n-2}ON_2$ . . . . 399
3. **Monoamine** $C_nH_{2n-8}ON_2$ . . . . 399
4. **Monoamine** $C_nH_{2n-10}ON_2$ . . . . 399
5. **Monoamine** $C_nH_{2n-12}ON_2$ . . . . 401
6. **Monoamine** $C_nH_{2n-14}ON_2$ (z. B. Aminophenoxazine) . . . . . . 402
7. **Monoamine** $C_nH_{2n-16}ON_2$ . . . . 407
8. **Monoamine** $C_nH_{2n-18}ON_2$ . . . . 408
9. **Monoamine** $C_nH_{2n-20}ON_2$ . . . . 408

**B. Diamine.**

1. **Diamine** $C_nH_{2n-11}ON_3$ . . . . . 409
2. **Diamine** $C_nH_{2n-13}ON_3$ (z. B. Diaminophenoxazin) . . . . . . . . 410
3. **Diamine** $C_nH_{2n-15}ON_3$ . . . . . 417
4. **Diamine** $C_nH_{2n-19}ON_3$ . . . . . 418
5. **Diamine** $C_nH_{2n-25}ON_3$ . . . . . 418

**C. Triamine.**

1.2.7-Triamino-phenoxazin usw. . . . 419

**D. Tetraamine.**

Tetraamino-methyl-phenoxazin . . . . 420

**E. Oxy-amine.**

*1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.*

a) **Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . . 421
b) **Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . . 421
c) **Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . . . 422
d) **Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-35}O_2N$ . . . . . 422

*2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.*

Leukobase des Modernvioletts usw. . . 422

**F. Oxo-amine.**

*1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.*

a) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_2N$ . . . . . 423
b) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_2N$ . . . . . 423
c) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_2N$ . . . . . 424
d) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . . 424
e) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . . 425
f) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . . 425
g) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . . 426
h) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . . . 427
i) **Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . . 427

*2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.*

a) **Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_3N$ . . . . . 427
b) **Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. [4-Amino-benzal]-rhodanin) . . . 427
c) **Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . . 428
d) **Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_3N$ . . . . . 429
e) **Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}O_3N$ . . . . . 429

*3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.*

Toluidino-phthalyl-thiophenmorpholon . 430

**G. Oxy-oxo-amine.**

Amino-oxy-imino-benzthiazolin usw. . 430

**H. Amino-carbonsäuren.**

Aminophenyl-benzthiazol-carbonsäure usw. . . . . . . . . . . . . . . 431

Seite

**J. Amino-oxy-carbonsäuren.**

*1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

Azurin . . . . . . . . . . . . . . . . 431

*2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

Derivate der 7-Amino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4) (z. B. Gallocyanin) . . . . . . . . . . . . . . 432
Derivate der 3.7-Diamino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4) (z. B. Anilinocölestinblau) . . . . . . . . . . 434

*3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

Oxyprune usw. . . . . . . . . . . . 434

Seite

**K. Amino-sulfonsäuren.**

Leukomethylenblausulfonsäure usw. . . . 435

**L. Amino-oxy-sulfonsäuren.**

Oxy-aminophenyl-[naphtho-thiazol]-sulfonsäure usw. . . . . . . . . . 436

**M. Amino-oxo-sulfonsäuren.**

„Aminoanthrathiazolsulfonsäure“ . . . 437

**N. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.**

Sulfoaminophenyl-benzthiazol-carbonsäure . . . . . . . . . . . . . . . 437

## VII. Hydroxylamine.

Hydroxylamino-phenyl-methoxyphenyl-isoxazol . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 438

## VIII. Hydrazine.

**A. Oxo-hydrazine.**

Phenylhydrazino-sulfazon usw. . . . . . 438

**B. Amino-oxo-hydrazine.**

Hydrazino-oxo-aminophenyl-dihydrobenzooxazin usw. . . . . . . . . . 439

## IX. Azo-Verbindungen.

**A. Azoderivate der Stammkerne.**

Dimethyl-azothiazolin usw. . . . . . . . 440

**B. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.**

Benzolazosulfazon usw. . . . . . . . . 440

**C. Azoderivate der Amine.**

Benzolazo-p-toluidino-phenyl-thiazol . . 440

**D. Azoderivate der Oxo-amine.**

Nitrobenzol-azo-aminosulfazon-azobenzolsulfonsäure . . . . . . . . . 441

## X. Diazo-Verbindungen.

Phenyloxazolyl-benzol-diazoniumhydroxyd . . . . . . . . . . . . . . . . . 441

## XI. C-Arsen-Verbindungen.

Benzoxazolonarsonsäure usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 441

# 18. Heteroklasse 2 O, 1 N.

## I. Stammkerne.

**A. Stammkerne** $C_nH_{2n+1}O_2N$ (z. B. Paraldimin) . . . . . . . . . . 442
**B. Stammkerne** $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. Norhydrohydrastinin mit Hydrohydrastinin) . . . . . . . . . . 442
**C. Stammkerne** $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Norhydrastinin mit Hydrastinin) 447
**D. Stammkerne** $C_nH_{2n-13}O_2N$ . . . . 450
**E. Stammkerne** $C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . . 450
**F. Stammkerne** $C_nH_{2n-17}O_2N$ . . . . 450
**G. Stammkerne** $C_nH_{2n-19}O_2N$ . . . . 452
**H. Stammkerne** $C_nH_{2n-21}O_2N$ . . . . 453
**J. Stammkerne** $C_nH_{2n-23}O_2N$ . . . . 453
**K. Stammkerne** $C_nH_{2n-25}O_2N$ . . . . 453

## II. Oxy-Verbindungen.


Seite

### A. Monooxy-Verbindungen.

1. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . . . . . . . 454
2. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_3N$ . . . . . . . . . . 455
3. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_3N$ . . . . . . . . . . 458
4. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . . . . . . . 458
5. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_3N$ . . . . . . . . . . 460
6. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_3N$ (z. B. Pyrocusparin mit Cusparin) . . . . 461
7. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_3N$ . . . . . . . . . 463

### B. Dioxy-Verbindungen.

1. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_4N$ 463
2. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_4N$ (z. B. 3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-aporphin mit Bulbocapnin, 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbin mit Canadin und „Tetrahydroberberin") . . . . . . . . 466
3. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_4N$ (z. B. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin mit „Dihydroberberin") . . . . . . 485
4. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_4N$ 498
5. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_4N$ 500
6. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_4N$ 502
7. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_4N$ 506
8. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}O_4N$ 508

### C. Trioxy-Verbindungen.

1. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_5N$ . . . . . . . . . 509
2. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_5N$ . . . . . . . . . 510
3. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_5N$ (z. B. 9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin mit Berberrubin und Berberin) . . . . . . . . 512
4. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_5N$ . . . . . . . . . 518
5. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_5N$ . . . . . . . . . 519

### D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_6N$ . . . . . . . . . 519
2. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_6N$ . . . . . . . . . 521

### E. Pentaoxy-Verbindungen.

8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[3.4.α-trioxy-2-oxymethyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Tetrahydronarkotin . . . . . . . . . . . . . 522


## III. Oxo-Verbindungen.


### A. Monooxo-Verbindungen.

1. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-1}O_3N$ (z. B. 1.2.4-Dioxazolidon-(3) mit „Rhodandihydrochlorid") . . . . . . . . . . 522
2. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_3N$ . . . . . . . . . . 524
3. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-9}O_3N$ . . . . . . . . . . 524
4. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_3N$ („Noroxyhydrastinin") . . . . . . . . . . . 525
5. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_3N$ (Homopiperonyl-α-pyrryl-keton) . . . . . . . . 525
6. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_3N$ . . . . . . . . . 526
7. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_3N$ . . . . . . . . . 526
8. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_3N$ . . . . . . . . . 526

### B. Dioxo-Verbindungen.

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-3}O_4N$ . . . . . . . . . . 527
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . . . . . . 527
3. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. Hydrastimid) . . . . . . . . . . . . 528
4. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . . . . . . 528
5. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_4N$ . . . . . . . . . 529
6. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O_4N$ (z. B. „Difuralpicolid") . . . . . . . . . . . 529
7. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-33}O_4N$ . . . . . . . . . 529

### C. Trioxo-Verbindungen.

1. **Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_5N$ . . . . . . . . . 530

Seite

**2. Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-17}O_5N$ . . . . . . . . 530

**D. Oxy-oxo-Verbindungen.**

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_4N$ . . . . . . . . . 531

**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_4N$ . . . . . . . . . 532

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_5N$ . . . . . . . . . 532

**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_5N$ (z. B. 2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin mit Kryptopin; 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-17-oxo-16-methyl-8.17-des-dihydro-berbin mit Corycavidin) . 532

**c) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_5N$ . . . . . . . . . 535

**d) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_5N$ (z. B. „Noroxyberberin“ mit Berberinon) . . . 536

**e) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-31}O_5N$ . . . . . . . . . 540

*3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_6N$ . . . . . . . . . 540

**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_6N$ . . . . . . . . . . 540

**c) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_6N$ . . . . . . . . . 541

**d) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_6N$ . . . . . . . . . 541

*4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_7N$ . . . . . . . . . 541

**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-27}O_7N$ (z. B. Phloroglucinchinolinein) . . . . . . . . 541

## IV. Carbonsäuren.

**A. Monocarbonsäuren.**

**1. Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . 542

**2. Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-23}O_4N$ (z. B. Methylendioxyphenyl-cinchoninsäure) . . . . . . . . . . 542

**B. Oxy-carbonsäuren.**

*1. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-19}O_5N$ . 543

**b) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-23}O_5N$ . 544

*2. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-23}O_6N$ . 545

**b) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-25}O_6N$ . 545

**c) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-33}O_6N$ . 546

*3. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-19}O_7N$ . 546

**b) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-21}O_7N$ . 546

**c) Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-25}O_7N$ . 547

*4. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.*

Oxy-methylendioxy-[trioxy-carboxybenzyl]-tetrahydroisochinolin mit Narkotinsäure . . . . . . . . . . . 547

**C. Oxy-oxo-carbonsäuren.**

Methylendioxy-[dioxy-carboxy-phenyl]-isochinolon . . . . . . . . . . . . 548

## V. Amine.

**A. Oxy-amine.**

Anhydrokotarninisatin usw. . . . . . . 548

**B. Oxo-amine.**

Cumaranon-[dimethylamino-benzthiazolin]-spiran usw. . . . . . . . . . . . 549

## VI. Azo-Verbindungen.

„Benzolazo-äthyldihydroberberin“ usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 550

# 19. Heteroklasse 3 O, 1 N.

## I. Stammkerne.

Seite

Methylendioxy-zimtaldehydisoxim . . . . . . . . . . 552

## II. Oxo-Verbindungen.

Seite

**A. Monooxo-Verbindungen.**

1. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-11}O_4N$ . . . . . . . . . 552
2. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_4N$ . . . . . . . . . 552
3. **Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . . . . . . 553

**B. Dioxo-Verbindungen.**

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-15}O_5N$ . . . . . . . . . 553
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O_5N$ . . . . . . . . . 554

**C. Oxy-oxo-Verbindungen.**

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.*

Oxy-methylendioxy-phthalidyl-tetrahydroisochinolin mit Anhydrokotarninphthalid . . . . . . . . . . 554

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.*

Methylendioxy-[dioxy-phthalidyl]-tetrahydroisochinolin mit Hydrastin . . . 555

*3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.*

Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_7N$ (z. B. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dioxy-phthalidyl]-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin mit Narkotin und Gnoskopin) . . . . . . . . . . 556

## III. Amine.

Anhydro-[kotarnin-aminophthalid] usw. . . . . . . . . . . 560

## IV. Hydrazine.

Anhydro-[kotarnin-hydrazinophthalid] usw. . . . . . . . . . . 561

# 20. Heteroklasse 4 O, 1 N.

## I. Stammkerne.

**A. Stammkerne** $C_nH_{2n-19}O_4N$ . . . . 563
**B. Stammkerne** $C_nH_{2n-21}O_4N$ . . . . 563
**C. Stammkerne** $C_nH_{2n-23}O_4N$ . . . . 565
**D. Stammkerne** $C_nH_{2n-27}O_4N$ . . . . 566

## II. Oxy-Verbindungen.

**A. Monooxy-Verbindungen.**

1. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_5N$ . . . . . . . . . 566
2. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-21}O_5N$ . . . . . . . . . 567

**B. Dioxy-Verbindungen.**

Oxy-methylendioxy-[oxy-methylendioxy-vinyl-benzal]-tetrahydroisochinolin . . . . . . . . . . 567

### III. Oxo-Verbindungen.

Seite

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$ (z. B. Bis-methylen-dioxy-oxo-desdihydro-berbin mit Protopin) . . . . . . . . . . 568
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_5N$ (Dipiperonyliden-nortropinon) . . . . . . . . . 569

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_6N$ . . . . . . . . 569
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_6N$ („Dipiperonal-picolid") . . . . . . . . . . 570

C. Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxy-methylendioxy-bis-[dioxy-phthalidyl]-tetrahydroisochinolin mit „Opianylnarkotin" . . . . . . . . . . 570

### IV. Amine.

A. Monoamine.

[Aminoäthyl-piperonyliden]-norhydrohydrastinin mit des-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin . . . . . . . . . 571

B. Oxy-amine.

des-Methyl-iso-bi-hydrokotarnin usw. . 571

## 21. Heteroklasse 6 O, 1 N.

Oxy-methylendioxy-[oxy-methylendioxy-benzyl]-piperonoyltetrahydroisochinolin . . . 572

## 22. Heteroklasse 1 O, 2 N.

### I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}ON_2$ . . . . 573
B. Stammkerne $C_nH_{2n-8}ON_2$ (z. B. Benzfurazan) . . . . . . . . . 573
C. Stammkerne $C_nH_{2n-10}ON_2$ . . . . 574
D. Stammkerne $C_nH_{2n-14}ON_2$ (z. B. Naphthofurazan) . . . . . . . 575
E. Stammkerne $C_nH_{2n-16}ON_2$ (z. B. Isocinchonin) . . . . . . . . . 576
F. Stammkerne $C_nH_{2n-18}ON_2$ (z. B. Diphenyloxdiazol) . . . . . . . 576
G. Stammkerne $C_nH_{2n-20}ON_2$ . . . . 579
H. Stammkerne $C_nH_{2n-22}ON_2$ . . . . 579
J. Stammkerne $C_nH_{2n-26}ON_2$ (z. B. Furfurylidendiindolizin) . . . . 579
K. Stammkerne $C_nH_{2n-32}ON_2$ . . . . 579
L. Stammkerne $C_nH_{2n-34}ON_2$ . . . . 579
M. Stammkerne $C_nH_{2n-36}ON_2$ . . . . 580
N. Stammkerne $C_nH_{2n-38}ON_2$ (z. B. Difluorenyloxdiazol) . . . . . . 580
O. Stammkerne $C_nH_{2n-40}ON_2$ . . . . 580

### II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$ . . . . . . . . 581
2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ . . . . . . . . 581
3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ . . . . . . . . 582
4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ . . . . . . . . 582
5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ . . . . . . . . 582
6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_2$ . . . . . . . . 583

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ . . . . . . . . . 583
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ . . . . . . . . 584
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3N_2$ . . . . . . . . 584
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3N_2$ . . . . . . . . 584
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3N_2$ . . . . . . . . 585

## III. Oxo-Verbindungen.

Seite

**A. Monooxo-Verbindungen.**

**1. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n}O_2N_2$ . . . . . . . . . . 585
**2. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ . . . . . . . . . . 585
**3. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_2N_2$ (z. B. Pilocarpidin mit Pilocarpin) . . . . . . . . 586
**4. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ [z. B. 3-Furyl-pyrazolon-(5)] . . . . . . . . . 587
**5. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ [z. B. 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)] . . . . . . 590
**6. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ . . . . . . . . . 591
**7. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ (z. B. „Methyl-pyrazoisocumarazon") . . . . . 592
**8. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ . . . . . . . . . 593
**9. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ . . . . . . . . . 594
**10. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . . . . . . . . 595
**11. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ . . . . . . . . . 596
**12. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ . . . . . . . . . 596
**13. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_2N_2$ . . . . . . . . . 597
**14. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O_2N_2$ . . . . . . . . . 597
**15. Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-44}O_2N_2$ . . . . . . . . . 597

**B. Dioxo-Verbindungen.**

**1. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ (z. B. 3.5-Dioxo-1.2.4-oxdiazolidin mit „Persulfocyansäure") . . . . . . . . 598
**2. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ . . . . . . . . 601
**3. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ (z. B. 3.4-Diacetyl-furazan) . . . . . . . 601
**4. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ . . . . . . . . 602
**5. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ (z. B. 5-Furfuryliden-hydantoin) . . . . . . . . 602
**6. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ [z. B. 3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)] . . . . . . 603
**7. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ . . . . . . . . 604
**8. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ . . . . . . . . 604
**9. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ . . . . . . . . 604
**10. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ (z. B. 3.4-Dibenzoyl-furazan mit Dibenzoylfuroxan) . . . . . . . . . . . 605
**11. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_3N_2$ (z. B. Indol-phenylisoxazol-indigo) . . . . . . . 606
**12. Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_3N_2$ . . . . . . . . . 606

**C. Trioxo-Verbindungen.**

**1. Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ (z. B. 5-Furfuryliden-barbitursäure) . . . . . . . 607
**2. Trioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ . . . . . . . . . 607

**D. Tetraoxo-Verbindungen.**

Dioxo-tetrahydrodichinolyl-dicarbonsäureanhydrid . . . . . . . . . . 608

**E. Pentaoxo-Verbindungen.**

Mekonylharnstoff . . . . . . . . . . 608

**F. Oxy-oxo-Verbindungen.**

*1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ . . . . . . . . 609
Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolons-(2) . . . . . 609
Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolons-(2) . . . 609
Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) . 611
**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ ([Oxo-oxybenzyl-tetrahydrofuryl]-imidazyl-methan mit Pilosin) . . . . . . . . . 612
**c) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ . . . . . . . . . 613

*2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_4N_2$ . . . . . . . . . 613
**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_4N_2$ . . . . . . . . . 613

*3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.*

**a) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_5N_2$ . . . . . . . . . 614
**b) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_5N_2$ . . . . . . . . . 614

Seite

*4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.*

Lacton der Dioxy-trioxyindazyl-benzoesäure . . . . . . . . . . . . . . 615

*5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 9 Sauerstoffatomen.*

Bis-trioxybenzoyl-furazan . . . . . . . 615

## IV. Carbonsäuren.

**A. Monocarbonsäuren.**

1. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ . 615
2. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ . 615
3. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ 616
4. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ (z. B. Phenylfurazancarbonsäure) 617

**B. Dicarbonsäuren.**

Furazandicarbonsäure . . . . . . . . . 617

**C. Oxy-carbonsäuren.**

Oxy-oxdiazol-carbonsäure usw. . . . . . 618

**D. Oxo-carbonsäuren.**

Oxdiazoloncarbonsäure usw. . . . . . . 618

## V. Sulfonsäuren.

Naphthofurazan-disulfonsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 620

## VI. Amine.

Diamin $C_{28}H_{22}ON_4$ usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 620

# 23. Heteroklasse 2 O, 2 N.

## I. Stammkerne.

A. **Stammkerne** $C_nH_{2n}O_2N_2$ . . . . . 622
B. **Stammkerne** $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ (z. B. Benzfuroxan) . . . . . . . . . . 622
C. **Stammkerne** $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ . . . 624
D. **Stammkerne** $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ (Methylendioxychinazolin) . . . . . 624
E. **Stammkerne** $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ (*Naphthofuroxan*) . . . . . . . . . 624
F. **Stammkerne** $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ . . . 625
G. **Stammkerne** $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ . . . 625
H. **Stammkerne** $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . . 626
J. **Stammkerne** $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ (z. B. „Bisanthranil“) . . . . . . . . 627
K. **Stammkerne** $C_nH_{2n-28}O_2N_2$ . . . 627
L. **Stammkerne** $C_nH_{2n-30}O_2N_2$ (z. B. *Piperonyliden-di-indolizin*). . . . 628

## II. Oxy-Verbindungen.

**A. Monooxy-Verbindungen.**

Oxy-benzfuroxan usw. . . . . . . . . . 629

**B. Tetraoxy-Verbindungen.**

Tetraoxy-di-benzisoxazolyl . . . . . . 629

## III. Oxo-Verbindungen.

**A. Monooxo-Verbindungen.**

Di-benzoxazolinyl-keton usw. . . . . . 630

**B. Dioxo-Verbindungen.**

1. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_4N_2$ . . . . . . . . . 630
2. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_4N_2$ (Äthyliden-bis-methylisoxazolon) . . . . . . . 631
3. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ . . . . . . . . . 631
4. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ . . . . . . . . . 631
5. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ (z. B. Piperonylidenhydantoin) . . . . . . . . 631
6. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ . . . . . . . . . 632

Seite

7. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_4N_2$ (z. B. „Oxalyl-dianthranil") . . . . . . . . . . 632

8. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-36}O_4N_2$ . . . . . . . . . 632

9. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-38}O_4N_2$ . . . . . . . . . 633

10. **Dioxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-42}O_4N_2$ . . . . . . . . . 633

**C. Trioxo-Verbindungen.**

Piperonylidenbarbitursäure . . . . . . 634

**D. Tetraoxo-Verbindungen.**

1. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ . . . . . . . . . 634

2. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_6N_2$ . . . . . . . . . 635

3. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_6N_2$ . . . . . . . . . 635

4. **Tetraoxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-46}O_6N_2$ oder $C_nH_{2n-48}O_6N_2$ . . . . . . . . . 636

**E. Hexaoxo-Verbindungen.**

Diphthalyl-diphenoxazinochinon usw. . 636

**IV. Carbonsäuren.**

Methylendioxy-indenopyrazol-carbonsäure usw. . . . . . . . . . . . . . . . . 637

**V. Amine.**

Bis-aminophenyl-[bis-oxazolo-benzol] usw. . . . . . . . . . . . . . . . . 638

**VI. Hydrazine.**

Dihydrazino-dioxo-tetrahydro-dibenzo-dioxazinyl usw. . . . . . . . . . . . . . 638

**VII. Arsonsäuren.**

Benzfuroxanarsonsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 639

## 24. Heteroklasse 3 O, 2 N.

Methyl-methylendioxyphenyl-furazan mit „Isosafroldioximsuperoxyd" . . . . . . . 640

## 25. Heteroklasse 4 O, 2 N.

**I. Stammkerne.**

A. **Stammkerne** $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ . . . 641

B. **Stammkerne** $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ . . . 641

C. **Stammkerne** $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ . . . 642

**II. Oxy-Verbindungen.**

**A. Monooxy-Verbindungen.**

Oxy - methylendioxy - [methylendioxy - methyl-indolyl]-tetrahydroisochinolin 642

**B. Dioxy-Verbindungen.**

1. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ (z. B. Bis-[oxy-methylendioxy - tetrahydroiso - chinolyl] mit Bishydrokotarnin) 643

2. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_6N_2$ . . . . . . . . . 645

3. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-28}O_6N_2$ . . . . . . . . . 645

**III. Oxo-Verbindungen.**

[Methylendioxy-benzoylen]-[methylendioxy-phthalyl]-imidazol . . . . . . . . . . . 646

## 26. Heteroklasse 5 O, 2 N.

Seite

Oxo-Verbindung $C_{16}H_8O_6N_2$ . . . . . 647

## 27. Heteroklasse 6 O, 2 N.

„Hexamethylentriperoxyddiamin" usw. . . . . . 647

## 28. Heteroklasse 1 O, 3 N.

### I. Stammkerne.

Seite

A. **Stammkerne** $C_nH_{2n-1}ON_3$ . . . . 649
B. **Stammkerne** $C_nH_{2n-7}ON_3$ (Benzo-oxtriazin [Derivate]) . . . . . . 649
C. **Stammkerne** $C_nH_{2n-9}ON_3$ . . . . 650
D. **Stammkerne** $C_nH_{2n-11}ON_3$ . . . . 650
E. **Stammkerne** $C_nH_{2n-13}ON_3$ . . . . 650
F. **Stammkerne** $C_nH_{2n-19}ON_3$ . . . . 650
G. **Stammkerne** $C_nH_{2n-23}ON_3$ . . . . 651

### II. Oxy-Verbindungen.

Oxy-endoxy-triazolin usw. . . . . . 651

### III. Oxo-Verbindungen.

**A. Monooxo-Verbindungen.**

Triazolopyron usw. . . . . . 652

**B. Dioxo-Verbindungen.**

Äthenyluramil, Benzenyluramil usw. . . 653

**C. Tetraoxo-Verbindungen.**

Kaffolid . . . . . . 654

**D. Pentaoxo-Verbindungen.**

[Dioxo-oxazolidyliden]-barbitursäure . . 657

**E. Oxy-oxo-Verbindungen.**

Oxy-oxo-Verbindung $C_{20}H_{21}O_3N_3$ mit Anilinomethenyl-[aminocuprein] usw. 658

### IV. Carbonsäuren.

β-Fulminursäure . . . . . . 658

## 29. Heteroklasse 2 O, 3 N.

### I. Oxy-Verbindungen.

Oxy-methylendioxyphenyl-triazol . . . . . . 660

### II. Oxo-Verbindungen.

Methylendioxyphenyl-triazolon usw. . . . . . 660

## 30. Heteroklasse 3 O, 3 N.

Trioxa-triaza-hexahydro-dibenzoanthracen . . . . . . 662

## 31. Heteroklasse 6 O, 3 N.

Seite

Tris-methylendioxyphenyl-triazin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 662

## 32. Heteroklasse 1 O, 4 N.

### I. Stammkerne.

Methyl-dihydro-[pyrazolofurazan] usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 663

### II. Oxo-Verbindungen.

Seite

A. Monooxo-Verbindungen.

Dihydro-[tetrazinopyron] usw. . . . . 664

B. Trioxo-Verbindungen.

Bis-[oxo-methyl-pyrazolinyl]-butyrolacton usw. . . . . . . . . . . . . . 664

C. Tetraoxo-Verbindungen.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_5N_4$ . . 665

## 33. Heteroklasse 2 O, 4 N.

### I. Stammkerne.

Bisbenzfurazan usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 666

### II. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3N_4$ . . . . 666

B. Dioxo-Verbindungen.

Dipropylmethylen-bis-oxdiazolon usw. . 667

## 34. Heteroklasse 4 O, 4 N.

Bisbenzfuroxan . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 667

## 35. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Phosphor.

Phenyl-tetramethylenphosphin usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 668

## 36. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Arsen.

Phenyl-tetramethylenarsin usw., Arsenabenzol . . . . . . . . . . . . . . . . . 669

## 37. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Arsen.

Oxydihydrophenarsazin usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 672

## 38. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Antimon.

Seite
Phenyl-tetramethylenstibin usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 673

## 39. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Wismut.

Äthyl-pentamethylen-wismut . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 674

## 40. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Silicium.

Dimethyl-pentamethylen-silicium usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 674

## 41. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Zinn.

Dimethyl-pentamethylen-zinn usw. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 674

## 42. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Blei.

Diäthyl-pentamethylen-blei . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 675

## 43. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Quecksilber.

Pentamethylenquecksilber . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 675

## 44. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Jod.

Diphenylenjodoniumhydroxyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 676

**Alphabetisches Register für Bd. XXVII** . . . . . . . . . . . . . . . . . . 677
**Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze** . . . . . . . . . . . . . . . . 731

# Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

| Abkürzung | Titel |
|---|---|
| *A.* | LIEBIGS Annalen der Chemie |
| *A. ch.* | Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique) |
| *Am.* | American Chemical Journal |
| *Am. Soc.* | Journal of the American Chemical Society |
| *Ann. Phys.* | Annalen der Physik (WIEN und PLANCK) |
| *Ann. Physique* | Annales de Physique |
| *Ar.* | Archiv der Pharmazie |
| *Ar. Pth.* | Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie |
| *B.* | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft |
| *Bio. Z.* | Biochemische Zeitschrift |
| *Bl.* | Bulletin de la Société Chimique de France |
| *C.* | Chemisches Zentralblatt |
| *Chem. N.* | Chemical News |
| *Ch. I.* | Chemische Industrie |
| *Ch. Z.* | Chemiker-Zeitung |
| *C. r.* | Comptes rendus de l'Académie des Sciences |
| *D. R. P.* | Patentschrift des Deutschen Reiches |
| *Fr.* | Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS) |
| *G.* | Gazzetta Chimica Italiana |
| *H.* | Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER) |
| *Helv.* | Helvetica Chimica Acta |
| *J. biol. Chem.* | Journal of Biological Chemistry |
| *J. Chim. phys.* | Journal de Chimie physique |
| *J. phys. Chem.* | Journal of Physical Chemistry |
| *J. pr.* | Journal für praktische Chemie |
| *L. V. St.* | Landwirtschaftliche Versuchsstationen |
| *M.* | Monatshefte für Chemie |
| *P. C. H.* | Pharmazeutische Zentralhalle |
| *Ph. Ch.* | Zeitschrift für physikalische Chemie |
| *R.* | Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas |
| *R. A. L.* | Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti) |
| *Soc.* | Journal of the Chemical Society of London |
| *Z. ang. Ch.* | Zeitschrift für angewandte Chemie |
| *Z. anorg. Ch.* | Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie |
| *Z. Biol.* | Zeitschrift für Biologie |
| *Z. El. Ch.* | Zeitschrift für Elektrochemie |
| *Z. Kr.* | Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie |
| *Ж.* | Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft |

# Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

| Jahr | A. | A. ch. | Am. | Am. Soc. | Ann. Phys. | Ar. Pth. | Ar. | B. | Bio-chem. J. | Bio. Z. | Bl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1910 | 372—377 | [8] 19—21 | 43—44 | 32 | [4] 31—33 | 62—63 | 248 | 43 | | 23—29 | [4] 7 |
| 1911 | 378—385 | 22—24 | 45—46 | 33 | 34—36 | 64—66 | 249 | 44 | | 30—37 | 9 |
| 1912 | 386—394 | 25—27 | 47—48 | 34 | 37—39 | 67—70 | 250 | 45 | | 38—47 | 11 |
| 1913 | 395—402 | 28—30 | 49—50 | 35 | 40—42 | 71—74 | 251 | 46 | 7 | 48—57 | 13 |
| 1914 | 403—406 | [9] 1—2 | | 36 | 43—45 | 75—77 | 252 | 47 | 8 | 58—67 | 15 |
| 1915 | 407—410 | 3—4 | | 37 | 46—48 | 78 | 253 | 48 | 9 | 68—71 | 17 |
| 1916 | 411 | 5—6 | | 38 | 49—51 | 79 | 254 | 49 | 10 | 72—77 | 19 |
| 1917 | 412—413 | 7—8 | | 39 | 52—54 | 80—81 | 255 | 50 | 11 | 78—84 | 21 |
| 1918 | 414—417 | 9—10 | | 40 | 55—57 | 82—83 | 256 | 51 | 12 | 85—92 | 23 |
| 1919 | 418—419 | 11—12 | | 41 | 58—60 | 84 | 257 | 52 | 13 | 93—100 | 25 |
| 1920 | 420—421 | 13—14 | | 42 | 61—63 | 85—88 | 258 | 53 | 14 | 101—112 | 27 |
| 1921 | 422—425 | 15—16 | | 43 | 64—66 | 89—91 | 259 | 54 | 15 | 113—126 | 29 |
| 1922 | 426—429 | 17—18 | | 44 | 67—69 | 92—95 | 260 | 55 | 16 | 127—133 | 31 |
| 1923 | 430—434 | 19—20 | | 45 | 70—72 | 96—100 | 261 | 56 | 17 | 134—143 | 33 |
| 1924 | 435—440 | [10] 1—2 | | 46 | 73—75 | 101—104 | 1924 | 57 | 18 | 144—154 | 35 |
| 1925 | 441—445 | 3—4 | | 47 | 76—78 | 105—110 | 1925 | 58 | 19 | 155—166 | 37 |
| 1926 | 446—450 | 5—6 | | 48 | 79—81 | 111—118 | 1926 | 59 | 20 | 167—179 | 39 |
| 1927 | 451—459 | 7—8 | | 49 | 82—84 | 119—126 | 1927 | 60 | 21 | 180—191 | 41 |
| 1928 | 460—467 | 9—10 | | 50 | 85—87 | 127—138 | 1928 | 61 | 22 | 192—203 | 43 |
| 1929 | 468—476 | 11—12 | | 51 | [5] 1—3 | 139—146 | 1929 | 62 | 23 | 204—216 | 45 |
| 1930 | 477—484 | 13—14 | | 52 | 4—7 | 147—158 | 1930 | 63 | 24 | 217—229 | 47 |
| 1931 | 485—491 | 15—16 | | 53 | 8—11 | 159—162 | 1931 | 64 | 25 | 230—243 | 49 |

| Jahr | Chem. N. | Ch. I. | Ch. Z. | C. r. | Fr. | G. | H. | Helv. | J. biol. Chem. | J. Chim. phys. | J. phys. Chem. | J. pr. | M. | P.C.H. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1910 | 101—102 | 33 | 34 | 150—151 | 49 | 40 | 64—70 | | 8 | 8 | 14 | [2] 81—82 | 31 | 51 |
| 1911 | 103—104 | 34 | 35 | 152—153 | 50 | 41 | 71—76 | | 9—10 | 9 | 15 | 83—84 | 32 | 52 |
| 1912 | 105—106 | 35 | 36 | 154—155 | 51 | 42 | 77—82 | | 11—13 | 10 | 16 | 85—86 | 33 | 53 |
| 1913 | 107—108 | 36 | 37 | 156—157 | 52 | 43 | 83—88 | | 14—16 | 11 | 17 | 87—88 | 34 | 54 |
| 1914 | 109—110 | 37 | 38 | 158—159 | 53 | 44 | 89—93 | | 17—19 | 12 | 18 | 89—90 | 35 | 55 |
| 1915 | 111—112 | 38 | 39 | 160—161 | 54 | 45 | 94—96 | | 20—23 | 13 | 19 | 91—92 | 36 | 56 |
| 1916 | 113—114 | 39 | 40 | 162—163 | 55 | 46 | 97—98 | | 24—28 | 14 | 20 | 93—94 | 37 | 57 |
| 1917 | 115—116 | 40 | 41 | 164—165 | 56 | 47 | 99—100 | | 29—32 | 15 | 21 | 95—96 | 38 | 58 |
| 1918 | 117 | 41 | 42 | 166—167 | 57 | 48 | 101—103 | 1 | 33—36 | 16 | 22 | 97—98 | 39 | 59 |

| Jahr | Chem. N. | Ch. I. | Ch. Z. | C. r. | Fr. | G. | H. | Helv. | J. biol. Chem. | J. Chim. phys. | J. phys. Chem. | J. pr. | M. | P.C.H. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1919 | 118—119 | 42 | 43 | 168—169 | 58 | 49 | 104—108 | 2 | 37—40 | 17 | 23 | 99 | 40 | 60 |
| 1920 | 120—121 | 43 | 44 | 170—171 | 59 | 50 | 109—111 | 3 | 41—45 | 18 | 24 | 100 | 41 | 61 |
| 1921 | 122—123 | 44 | 45 | 172—173 | 60 | 51 | 112—117 | 4 | 46—49 | 19 | 25 | 101—103 | 42 | 62 |
| 1922 | 124—125 | 45 | 46 | 174—175 | 61 | 52 | 118—123 | 5 | 50—54 | 20 | 26 | 104—105 | 43 | 63 |
| 1923 | 126—127 | 46 | 47 | 176—177 | 62—63 | 53 | 124—131 | 6 | 55—58 | | 27 | 106 | 44 | 64 |
| 1924 | 128—129 | 47 | 48 | 178—179 | 64—65 | 54 | 132—141 | 7 | 59—62 | 21 | 28 | 107—108 | 45 | 65 |
| 1925 | 130—131 | 48 | 49 | 180—181 | 66—67 | 55 | 142—150 | 8 | 63—66 | 22 | 29 | 109—111 | 46 | 66 |
| 1926 | 132—133 | 49 | 50 | 182—183 | 68—69 | 56 | 151—161 | 9 | 67—71 | 23 | 30 | 112—114 | 47 | 67 |
| 1927 | 134—135 | 50 | 51 | 184—185 | 70—72 | 57 | 162—172 | 10 | 72—75 | 24 | 31 | 115—117 | 48 | 68 |
| 1928 | 136—137 | 51 | 52 | 186—187 | 73—75 | 58 | 173—179 | 11 | 76—80 | 25 | 32 | 118—119 | 49—50 | 69 |
| 1929 | 138—139 | 52 | 53 | 188—189 | 76—78 | 59 | 180—185 | 12 | 81—84 | 26 | 33 | 120—123 | 51—54 | 70 |
| 1930 | 140—141 | 53 | 54 | 190—191 | 79—82 | 60 | 186—193 | 13 | 85—89 | 27 | 34 | 124—128 | 55—56 | 71 |
| 1931 | 142—143 | 54 | 55 | 192—193 | 83—86 | 61 | 194—203 | 14 | 90—94 | 28 | 35 | 129—131 | 57—58 | 72 |

| Jahr | Ph. Ch. | R. | R. A. L. | Soc. | Z. anorg. Ch. | Z. ang. Ch. | Z. El. Ch. | Z. Kr. | Ж. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1910 | 70—74 | 29 | [5] 19 | 97 | 65—68 | 23 | 16 | 47 | 42 |
| 1911 | 75—77 | 30 | 20 | 99 | 69—72 | 24 | 17 | 48—49 | 43 |
| 1912 | 78—80 | 31 | 21 | 101 | 73—78 | 25 | 18 | 50 | 44 |
| 1913 | 81—85 | 32 | 22 | 103 | 79—83 | 26 | 19 | 51—52 | 45 |
| 1914 | 86—88 | 33 | 23 | 105 | 84—89 | 27 | 20 | 53 | 46 |
| 1915 | 89—90 | 34 | 24 | 107 | 90—93 | 28 | 21 | 54 | 47 |
| 1916 | 91 | 35 | 25 | 109 | 94—98 | 29 | 22 | | 48 |
| 1917 | | 36 | 26 | 111 | 99—101 | 30 | 23 | | 49 |
| 1918 | 92 | 37 | 27 | 113 | 102—104 | 31 | 24 | 55 | |
| 1919 | 93 | 38 | 28 | 115 | 105—108 | 32 | 25 | | |
| 1920 | 94—96 | 39 | 29 | 117 | 109—114 | 33 | 26 | | 50—52 |
| 1921 | 97—99 | 40 | 30 | 119 | 115—119 | 34 | 27 | 56 | 53 |
| 1922 | 100—102 | 41 | 31 | 121 | 120—125 | 35 | 28 | 57 | 54—55 |
| 1923 | 103—107 | 42 | 32 | 123 | 126—131 | 36 | 29 | 58—59 | |
| 1924 | 108—113 | 43 | 33 | 125 | 132—141 | 37 | 30 | 60—61 | |
| 1925 | 114—118 | 44 | [6] 1—2 | 127 | 142—149 | 38 | 31 | 62 | 56—57 |
| 1926 | 119—124 | 45 | 3—4 | 1926 | 150—158 | 39 | 32 | 63—64 | 58 |
| 1927 | 125—130 | 46 | 5—6 | 1927 | 159—167 | 40 | 33 | 65 | 59 |
| 1928 | 131—A 139; B 1 | 47 | 7—8 | 1928 | 168—176 | 41 | 34 | 66—68 | 60 |
| 1929 | A 140—145; B 2—6 | 48 | 9—10 | 1929 | 177—184 | 42 | 35 | 69—72 | 61 |
| 1930 | A146—151; B7—10 | 49 | 11—12 | 1930 | 185—194 | 43 | 36 | 73—76 | 62 |
| 1931 | A152—157; B11—14 | 50 | 13—14 | 1931 | 195—202 | 44 | 37 | 77—80 | 1 (63) |

# Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

| Abkürzung | Titel |
|---|---|
| *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* | Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft |
| *Act. chem. Fenn.* | Acta Chemica Fennica |
| *Akad. Amsterdam Versl.* | Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling |
| *Am. J. Pharm.* | American Journal of Pharmacy |
| *Am. J. Physiol.* | American Journal of Physiology |
| *Am. J. Sci.* | American Journal of Science |
| *An. Españ.* | Anales de la Sociedad Española de Física y Química |
| *Ann. Acad. Sci. Fenn.* | Annales Academiae Scientiarum Fennicae |
| *Ann. Chim. applic.* | Annali di Chimica applicata |
| *Ann. Physique* | Annales de Physique |
| *Ann. scient. Jassy* | Annales Scientifiques de l'Université de Jassy |
| *Anz. Krakau. Akad.* | Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau |
| *Apoth. Ztg.* | Apotheker-Zeitung |
| *Arb. Gesundh.-Amt* | Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte |
| *Arch. Anat. Physiol.* (anatom. Abtlg.) | Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung |
| *Arch. Farm. sperim.* | Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini |
| *Arch. Hyg.* | Archiv für Hygiene |
| *Arch. Sci. phys. nat. Genève* | Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève |
| *Ark. Kem. Min.* | Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi |
| *Atti Accad. Torino* | Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino |
| *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* | Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt) |
| *Ber. Heidelberg Akad.* | Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.) |
| *Berl. Klin. Wschr.* | Berliner Klinische Wochenschrift |
| *Biochem. J.* | Biochemical Journal |
| *Bl. Acad. Belg.* | Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences |
| *Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.* | Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France |
| *Bl. Soc. chim. Belg.* | Bulletin de la Société Chimique de Belgique |
| *Bl. Soc. Natural. Moscou* | Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou |
| *Boll. chim. farm.* | Bolletino chimico-farmaceutico |
| *Brennstoffchemie* | Brennstoff-Chemie |
| *Bulet.* | Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci |
| *Bull. Bur. Mines* | Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines) |
| *Carnegie Inst. Publ.* | Carnegie Institution of Washington, Publications |
| *C. Bakt. Parasitenk.* | Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II |
| *C. Bioch. Bioph.* | Zentralblatt für Biochemie und Biophysik |
| *Chemische Apparatur* | Chemische Apparatur |
| *Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.* | Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie |
| *Chem. met. Eng.* | Chemical and Metallurgical Engineering |
| *Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.* | Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze |
| *Chem. Weekbl.* | Chemisch Weekblad |
| *Colleg.* | Collegium |
| *C. r. Trav. Lab. Carlsberg* | Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg |

| Abkürzung | Titel |
|---|---|
| *D.* | DINGLERS Polytechnisches Journal |
| *Danske Videnskab. Selskab* | Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser |
| *Dtsch. med. Wchschr.* | Deutsche medizinische Wochenschrift |
| *Färber-Ztg.* | Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte) |
| *Farbenztg.* | Farben-Zeitung |
| *Finska Kemistsamfundets Medd.* | Finska Kemistsamfundets Meddelanden |
| *Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.* | Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie |
| *Frdl.* | FRIEDLAENDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an |
| *Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle* | Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle |
| *Gildem.-Hoffm.*[1]) | E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928 bis 1931) |
| *Giorn. Farm. Chim.* | Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini |
| *Gm.* | L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868) |
| *Groth, Ch. Kr.* | P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919) |
| *J. Franklin Inst.* | Journal of the Franklin Institute |
| *J. Gasbel.* | Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach) |
| *J. ind. eng. Chem.* | Journal of Industrial and Engineering Chemistry |
| *J. Inst. Brewing* | Journal of the Institute of Brewing |
| *J. Landw.* | Journal für Landwirtschaft |
| *J. Pharmacol. exp. Ther.* | Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics |
| *J. Pharm. Chim.* | Journal de Pharmacie et de Chimie |
| *J. Physiology* | Journal of Physiology |
| *J. Soc. chem. Ind.* | Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry) |
| *J. Th.* | Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie |
| *J. Washington Acad.* | Journal of the Washington Academy of Sciences |
| *Kali* | Kali |
| *Klin. Wchschr.* | Klinische Wochenschrift |
| *Koll. Beih.* | Kolloidchemische Beihefte |
| *Koll. Z.* | Kolloid-Zeitschrift |
| *Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.* | Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society |
| *Midl. Drug. Pharm. Rev.* | Midland Druggist and pharmaceutical Review |
| *Mitt. Lebensmitteluniers. u. Hyg.* | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene |
| *Monit. scient.* | Moniteur Scientifique |
| *Münch. med. Wchschr.* | Münchener medizinische Wochenschrift |
| *Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje* | Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje |
| *Naturwiss.* | Naturwissenschaften |
| *Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.* | Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft |
| *Petroleum* | Petroleum |
| *Pflügers Arch. Physiol.* | Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER) |
| *Pharm. J.* | Pharmaceutical Journal (London) |

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

| Abkürzung | Titel |
|---|---|
| *Pharm. Post* | Pharmazeutische Post |
| *Philippine J. Sci.* | Philippine Journal of Science |
| *Phil. Mag.* | Philosophical Magazine and Journal of Science |
| *Phil. Trans.* | Philosophical Transactions of the Royal Society of London |
| *Photographic J.* | The Photographic Journal (London) |
| *Phys. Rev.* | Physical Review |
| *Phys. Z.* | Physikalische Zeitschrift |
| *Pr. Cambridge Soc.* | Proceedings of the Cambridge Philosophical Society |
| *Pr. chem. Soc.* | Proceedings of the Chemical Society (London) |
| *Pr. Imp. Acad. Tokyo* | Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo |
| *Pr. Roy. Irish Acad.* | Proceedings of the Royal Irish Academy |
| *Pr. Roy. Soc.* | Proceedings of the Royal Society (London) |
| *Pr. Roy. Soc. Edinburgh* | Proceedings of the Royal Society of Edinburgh |
| *Schimmel & Co. Ber.* | Berichte von SCHIMMEL & Co. |
| *Schultz, Tab.*[1]) | G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932) |
| *Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.* | Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung) |
| *Skand. Arch. Physiol.* | Skandinavisches Archiv für Physiologie |
| *Svensk Kemisk Tidskr.* | Svensk Kemisk Tidskrift |
| *Therapeut. Monatsh.* | Therapeutische Halbmonatshefte |
| *Trans. New Zealand Inst.* | Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute |
| *Z. Ch. Ind. Koll.* | Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (seit 1913: Kolloid-Zeitschrift) |
| *Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.* | Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie |
| *Z. exp. Path. Ther.* | Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin) |
| *Z. ges. Naturw.* | Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften |
| *Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* | Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen |
| *Z. Nahr.-Genußm.* | Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände |
| *Z. öffentl. Ch.* | Zeitschrift für öffentliche Chemie |
| *Z. wiss. Mikr.* | Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik |
| *Z. wiss. Phot.* | Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie |
| *Z. Zuckerind. Böhmen* | Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik) |

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

## Weitere Abkürzungen.

| | |
|---|---|
| absol. | = absolut |
| ac. | = alicyclisch |
| äther. | = ätherisch |
| AGFA | = Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation |
| akt. | = aktiv |
| alkal. | = alkalisch |
| alkoh. | = alkoholisch |
| ang. | = angular |
| Anm. | = Anmerkung |
| ar. | = aromatisch |
| asymm. | = asymmetrisch |
| At.-Gew. | = Atomgewicht |
| B. | = Bildung |
| BASF | = Badische Anilin- und Sodafabrik |
| ber. | = berechnet |
| bezw. | = beziehungsweise |
| ca. | = circa |
| D | = Dichte |
| $D_4^{20}$ | = Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° |
| Darst. | = Darstellung |
| Dielektr.-Konst. | = Dielektrizitäts-Konstante |
| E | = Erstarrungspunkt |
| Einw. | = Einwirkung |
| Ergw. | = Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuchs) |
| F | = Schmelzpunkt |
| gem.- | = geminus- |
| Hptw. | = Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuchs) |
| inakt. | = inaktiv |
| K bezw. k | = elektrolytische Dissoziationskonstante |
| konz. | = konzentriert |
| korr. | = korrigiert |
| Kp | = Siedepunkt |
| $Kp_{750}$ | = Siedepunkt unter 750 mm Druck |
| lin. | = linear |
| lin.-ang. | = linear-angular |
| m- | = meta- |
| Min. | = Minute |
| Mol.-Gew. | = Molekulargewicht |
| Mol.-Refr. | = Molekularrefraktion |
| ms- | = meso- |
| n (in Verbindung mit Zahlen) | = Brechungsindex |
| n- (in Verbindung mit Namen) | = normal |
| o- | = ortho- |
| opt.-akt. | = optisch-aktiv |
| p- | = para- |
| prim. | = primär |
| Priv.-Mitt. | = Privatmitteilung |
| Prod. | = Produkt |
| racem | = racemisch |
| RV | = Reduktionsvermögen |
| S. | = Seite |
| s. | = siehe |
| s. a. | = siehe auch |
| s. o. | = siehe oben |
| s. u. | = siehe unten |
| sek. | = sekundär |
| spezif. | = spezifisch |
| Spl. | = Supplement |
| Stde., Stdn. | = Stunde, Stunden |
| stdg. | = stündig |
| symm. | = symmetrisch |
| Syst. No. | = System-Nummer |
| Temp. | = Temperatur |
| tert. | = tertiär |
| Tl., Tle., Tln. | = Teil, Teile, Teilen |
| V. | = Vorkommen |
| verd. | = verdünnt |
| vgl. a. | = vergleiche auch |
| vic.- | = vicinal- |
| Vol. | = Volumen |
| wäßr. | = wäßrig |
| Zers. | = Zersetzung |
| % | = Prozent |
| %ig | = prozentig |

## Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

| α | β | γ | δ | ε | ζ | η | ϑ | ι | ϰ | λ | μ | ν | ξ | ο | π | ϱ | σ | τ | υ | φ | χ | ψ | ω |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |

## Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

| | | |
|---|---|---|
| m, cm, mm | = | Meter, Zentimeter, Millimeter |
| $m^2$, $cm^2$, $mm^2$ | = | Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter |
| $m^3$, $cm^3$, $mm^3$ | = | Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter |
| t, kg, g, mg | = | Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm |
| Mol | = | Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm) |
| l | = | Liter |
| h | = | Stunde |
| min | = | Minute |
| sec | = | Sekunde |
| grad | = | Grad |
| $^0$ | = | Celsiusgrad |
| $^0$ absol. | = | Grad der absoluten Skala |
| cal | = | Grammcalorie (kleine Calorie) |
| kcal | = | Kilogrammcalorie (große Calorie) |
| Atm. | = | 760 mm Hg |
| dyn | = | $gcm/sec^2$ |
| megadyn | = | $10^6$ dyn |
| bar | = | $dyn/cm^2$ |
| megabar | = | $10^6$ bar |
| Å | = | $10^{-7}$ mm |
| mμ | = | $10^{-6}$ mm |
| μ | = | $10^{-3}$ mm |
| Amp. | = | Ampère |
| Milliamp. | = | Milliampère |
| Amp.-h | = | Ampère-Stunde |
| W | = | Watt |
| kW | = | Kilowatt |
| Wh | = | Wattstunde |
| kWh | = | Kilowattstunde |
| Coul. | = | Coulomb |
| Ω | = | Ohm |
| rez. Ohm | = | reziproke Ohm |
| V | = | Volt |
| Joule | = | Joule |

## Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

## DRITTE ABTEILUNG

# HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(SCHLUSS)

# 10. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n+3}N_3$.

1. **Hexahydro-1.3.5-triazin, Trimethylentriamin** $C_3H_9N_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH_2\\NH\cdot CH_2\end{smallmatrix}>NH$.

**1.3.5-Tris-[2-nitro-benzyl]-trimethylentriamin**, **trimeres Methylen-[2-nitro-benzylamin]** $C_{24}H_{24}O_6N_6 = H_2C<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\\N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (F. MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 76). — *B.* Beim Kochen von Hexamethylentetramin mit o-Nitro-benzylchlorid in $60\%$igem Alkohol (M., E., *A.* 417, 75). — Krystalle (aus Methanol). F: 112°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Nitro-benzylamin.

**1.3.5-Tris-[4-nitro-benzyl]-trimethylentriamin**, **trimeres Methylen-[4-nitro-benzylamin]** $C_{24}H_{24}O_6N_6 = H_2C<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\\N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Hexamethylentetramin mit p-Nitro-benzylchlorid in Chloroform und Zersetzen der entstandenen Additionsverbindung (vgl. Ergw. Bd. I, S. 312) durch Behandlung mit siedendem $60\%$igen Alkohol (F. MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 77). — Krystalle (aus Benzol). F: 161°.

**1.3.5-Trichlor-trimethylentriamin** $C_3H_6N_3Cl_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}NCl\cdot CH_2\\NCl\cdot CH_2\end{smallmatrix}>NCl$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (DELÉPINE, *Bl.* [4] 9, 1028). — *B.* Aus Hexamethylentetramin beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in Essigsäure (D., *Bl.* [4] 9, 1028). Beim Auflösen von Dichlorpentamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 317) in der 8—10-fachen Menge Eisessig und Verdünnen der Lösung mit Wasser (D., *Bl.* [4] 9, 1027). — Nadeln (aus Äther). Verpufft bei 78°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in trocknem Zustand und in organischen Lösungsmitteln, besonders rasch an feuchter Luft. Reaktion mit Natriumäthylat: D.

**1.3.5-Trinitroso-trimethylentriamin** $C_3H_6O_3N_6 = H_2C<\begin{smallmatrix}N(NO)\cdot CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot NO$ *(S. 6)*. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine wäßr. Lösung von salzsaurem Methylendiamin (Ergw. Bd. I, S. 306) (KNUDSEN, *B.* 47, 2701).

2. **2.4.6-Trimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin, 2.4.6-Trimethyl-trimethylentriamin, Triäthylidentriamin, trimeres „Äthylidenimin"** $C_6H_{15}N_3 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH(CH_3)\\NH\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>NH$ *(S. 6)*. Nach ASCHAN (*B.* 48, 874) ist es wenig wahrscheinlich, daß dem trimeren Äthylidenimin und seinem Trihydrat, dem Aldehydammoniak, ein Triazinring zugrunde liegt; eindeutige strukturelle Ausdrücke sind für diese Verbindungen jedoch noch nicht gefunden worden. Als wahrscheinliche Konstitutionsformeln werden von ASCHAN $CH_3\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2 + 2H_2O$ vorgeschlagen. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser und Benzol, ebullioskopisches Verhalten in Aceton, Äther und Acetaldehyd: A., *B.* 48, 877, 885.

Trihydrat, Aldehydammoniak $C_6H_{15}N_3 + 3H_2O$ *(S. 7)*. *B.* Beim Behandeln von Acetaldehyd mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung (ASCHAN, *B.* **48**, 883; BAYER & Co., D. R. P. 290808; *C.* **1916** I, 646; *Frdl.* **12**, 45) oder bei Einw. von überschüssigem Ammoniak ohne Lösungsmittel auf Acetaldehyd bei —40° (B. & Co.) oder —80° (SCHEFFER, *Ph. Ch.* **72**, 466). — Krystalle (aus Wasser). Der Dissoziationsdruck der langsam erwärmten Substanz beträgt bei ca. 80° 1 Atm. (SCH.). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 407. Löslich in Essigester, Aceton und Benzol in der Wärme; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen (A.). Ebullioskopisches Verhalten in Acetaldehyd: A., *B.* **48**, 875, 883. — Aldehydammoniak liefert bei der Elektrolyse in gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung Acetamidin-nitrat; dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung (FICHTER, STUTZ, GRIESHABER, *C.* **1913** I, 1271; *Z. El. Ch.* **18**, 652). Bei Einw. von Diacetylmonoxim in Wasser entsteht eine additionelle Verbindung aus 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-imidazol und Diacetylmonoxim (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 26) (DIELS, *B.* **51**, 974). Beim Erwärmen mit Chinon in Nitrobenzol erhält man eine Verbindung $(C_8H_7ON)_x$ (s. u.) (GHOSH, *Soc.* **111**, 611). Reaktion mit Anthrachinon bei 220—225°: GH. Aldehydammoniak liefert beim Behandeln mit Acetylthiocarbimid $CH_3 \cdot CO \cdot N:CS$ in Alkohol + Äther unter Kühlung eine Verbindung $C_7H_{15}O_2N_3S$ *(Hptw. Bd. XXVI, S. 9)* (DIXON, *Soc.* **61**, 530); bei Einw. von Acetylthiocarbimid in Aceton bei Zimmertemperatur entsteht eine Verbindung $C_5H_8ON_2S$ (s. u.) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1261). Mit Carbomethoxythiocarbimid in Aceton entsteht eine Verbindung $C_5H_8O_2N_2S$ (s. u.), mit Carbäthoxythiocarbimid in Aceton eine Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2S$ (s. u.) (DIXON, T.). — Verwendung zur Beschleunigung der Vulkanisation von Kautschuk: B. & Co., D. R. P. 280198; *C.* **1914** II, 1371; *Frdl.* **12**, 575.

Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$ *(S. 9)*. F: 119—120° (Zers.) (COHN, *P. C. H.* **51**, 149). — Verbindung $C_5H_{10}N_2S_2 + CHI_3$. *B.* Aus Carbothialdin und Jodoform beim Erwärmen in Methanol (C.). Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 105—107° (Zers.). Löslich in Aceton und heißem Alkohol.

Verbindung $(C_8H_7ON)_x$. *B.* Aus Aldehydammoniak beim Erwärmen mit Chinon in Nitrobenzol (GHOSH, *Soc.* **111**, 611). — Schwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_4$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (GHOSH, *Soc.* **111**, 611). — *B.* Aus der Verbindung $(C_8H_7ON)_x$ (s. o.) beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) (GH.). — Gelbe Krystalle. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Verbindung $C_5H_8ON_2S$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid $CH_3 \cdot CO \cdot N:CS$ und Aldehydammoniak in Aceton bei Zimmertemperatur (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (unkorr.).

Verbindung $C_5H_8O_2N_2S$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Carbomethoxythiocarbimid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1261). — Prismen. F: 187,5° (korr.).

Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2S$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Carbäthoxythiocarbimid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1260). — Prismen (aus Alkohol). F: 152—153° (unkorr.). Fast unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen Acetaldehyd und N-Carbäthoxy-thioharnstoff. Bei Einw. von konz. Alkalilauge bildet sich Rhodanwasserstoffsäure.

**1.3.5-Triamino-2.4.6-trimethyl-trimethylentriamin** $C_6H_{18}N_6$ = $CH_3 \cdot HC <\begin{matrix} N(NH_2) \cdot CH(CH_3) \\ N(NH_2) \cdot CH(CH_3) \end{matrix}> N \cdot NH_2$. Diese Konstitution wird von STOLLÉ (*B.* **44**, 1134) für Aldehydhydrazin (Ergw. Bd. I, S. 326) in Betracht gezogen.

## B. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N_3$.

**4.4.5(bezw. 4.5.5)-Trimethyl-$\Delta^2$-1.2.3-triazolin** $C_5H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC — C(CH_3)_2 \\ HN \cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC — C(CH_3)_2 \\ N:N \cdot NH \end{matrix}$.

**1-Phenyl-4.4.5(oder 4.5.5)-trimethyl-$\Delta^2$-1.2.3-triazolin** $C_{11}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC — C(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N:N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC — C(CH_3)_2 \\ N:N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Azidobenzol bei der Einw. von Trimethyl-äthylen (WOLFF, *A.* **394**, 69). — Öl. $Kp_{0,5}$: 100°.

# C. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N_3$.

## 1. Stammkerne $C_2H_3N_3$.

1. ***1.2.3-Triazol*** $C_2H_3N_3$, Formel I bezw. II, ***Osotriazol*** *(S. 11)*. I. $\begin{matrix} HC=\!=CH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HC-\!-\!-CH \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ *B.* Bei 70-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure mit einer Lösung von Acetylen in Aceton im Rohr auf 100° (DIMROTH, FESTER, *B.* **43**, 2222). — Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid in Äther 1-Methyl-1.2.3-triazol.

**1-Methyl-1.2.3-triazol** $C_3H_5N_3 = \begin{matrix} HC=\!=CH \\ CH_3\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1.2.3-Triazols bei der Einw. von Methyljodid in Äther (DIMROTH, FESTER, *B.* **43**, 2223). Beim Erhitzen von 1-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) über den Schmelzpunkt (WOLFF, *A.* **394**, 54). — F: 15—16°; $Kp_{752}$: 228° (korr.) (W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — Chloroaurat. Krystalle. F: 160° (D., F.).

**1-Äthyl-1.2.3-triazol** $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} HC=\!=CH \\ C_2H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (WOLFF, *A.* **394**, 51). — Flüssigkeit. $Kp_{759}$: 238—239°. Leicht löslich in Wasser.

**1-Phenyl-1.2.3-triazol** $C_8H_7N_3 = \begin{matrix} HC=\!=CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ *(S. 11)*. *B.* Aus Azidobenzol bei der Einw. von Acetylen in Aceton im Rohr bei 100° (DIMROTH, FESTER, *B.* **43**, 2222).

2. ***1.2.4-Triazol*** $C_2H_3N_3 = \begin{matrix} HC=\!=N \\ HN\cdot N:CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC-\!-NH \\ N\cdot N:CH \end{matrix}$.

**1-Phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3 = \begin{matrix} HC=\!=N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH \end{matrix}$ *(S. 14)*. *B.* Neben 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (S. 6) und 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol (S. 6) aus β-Acetylphenylhydrazin beim Erhitzen mit Formamid (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 24, 32, 33). — $C_8H_7N_3+HNO_3$. Nadeln. F: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_7N_3+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 159°.

**4-Phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3 = \begin{matrix} HC-\!-N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:CH \end{matrix}$ *(vgl. S. 15)*. Diese Formel wird von MANCHOT, *B.* **43**, 1315 für die im *Hptw. Bd. XXVI, S. 68* als 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazol beschriebene Verbindung in Erwägung gezogen; seine Argumente erscheinen jedoch nicht sehr überzeugend.

## 2. Stammkerne $C_3H_5N_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Methyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_5N_3 = \begin{matrix} HC=\!=C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC-\!-C\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC=\!=C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot NH \end{matrix}$.

**1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol** $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} HC=\!=C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen auf 150—205° (WOLFF, *A.* **394**, 53). — Flüssigkeit. F: —4°. $Kp_{751}$: 255°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 90° 1-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5).

**1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol-mono-hydroxymethylat** $C_5H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_2HN_3(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol bei 100° (WOLFF, *A.* **394**, 53). — Die freie Base reagiert stark alkalisch. — Jodid. Zerfließliche Nadeln. — Chloroaurat $C_5H_{10}N_3\cdot Cl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 149° bis 150°.

**1-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol** $C_5H_9N_3 = \begin{matrix} HC=\!=C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen auf Schmelztemperatur (WOLFF, *A.* **394**, 50). — Flüssigkeit. $Kp_{741}$: 251°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Wasser.

— Liefert bei der Oxydation mit heißer konzentrierter Permanganat-Lösung 1-Äthyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5). — Die salzsaure Lösung gibt mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Niederschläge.

**1-Benzyl-5-methyl-1.2.3-triazol** $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N{:}N\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Benzyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (WOLFF, *A.* **394**, 56). — Nadeln (aus Wasser). F: 84°. $Kp_{750}$: 325—330° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung bei 65—70° 1-Benzyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) und Benzoesäure.

2. ***3(bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazol*** $C_3H_5N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}NH \\ N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 24). B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 36). — F: 95°.

**1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 24). B.* Neben 1-Phenyl-1.2.4-triazol und 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen von β-Acetyl-phenylhydrazin mit Formamid (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 32). — Nadeln (aus Wasser). F: 86,5°. Kp: 274°. — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

**1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 24). B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von β-Formyl-phenylhydrazin mit Acetamid oder (in sehr geringer Menge) beim Erhitzen von β-Acetyl-phenylhydrazin mit Formamid (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 32, 34). — Farbloses Öl. Kp: 275°. — Liefert bei der Oxydation mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung 3-Methyl-1.2.4-triazol. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Unlöslich. — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 129° (Zers.). — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 146°.

**4-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Formanilid und Acethydrazid oder aus Acetanilid und Formhydrazid beim Erhitzen auf 170° (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 27, 41). — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 112°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser und Benzol. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Unlöslich. — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Plättchen (aus Salzsäure). F: 206°. — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

3. **3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol** $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 29). B.* Aus Diacetamid und Hydrazinhydrochlorid beim Erwärmen auf 130—135° (BRUNNER, *M.* **36**, 513). Bei 15-stdg. Erwärmen von Diacetamid mit Semicarbazidhydrochlorid in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (BR., *M.* **36**, 518). — Krystalle (aus Äther oder durch Sublimation). F: 143—143,5° (korr.) (BR.). $Kp_{712}$: 255° bis 256° (BR.); Kp: 268° (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 31). — Gibt mit Pikrinsäure, Oxalsäure und $PtCl_4$ keine Niederschläge (PE.). — $C_4H_7N_3 + HCl$. Krystalle. Kaum hygroskopisch. F: 199° bis 200° (BR.). — $C_4H_7N_3 + HNO_3$. Blättchen. F: 126—127° (korr.) (BR.). Zersetzt sich bei 130°. — $AgC_4H_6N_3$. Krystalle (BR.). — $C_4H_7N_3 + AgNO_3$. Blättchen. F: 222—223° (korr.; Zers.) (BR.). — $Hg(C_4H_6N_3)_2 + 2HgCl_2$. Krystallines Pulver. F: 242—243° (BR.). — $C_4H_7N_3 + 4HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 185° (BR.).

**1-Phenyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 15-stdg. Erwärmen von Diacetamid mit Phenylhydrazinhydrochlorid und der äquivalenten Menge Natriumacetat auf dem Wasserbad (BRUNNER, *M.* **36**, 530). Beim Destillieren von β-Acetyl-phenylhydrazin mit Acetamid (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 39). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46° bis 46,5° (BR.), 43° (PE.). Kp: 281° (PE.); $Kp_{704}$: 277,5° (korr.) (BR.); $Kp_{12}$: 141—142° (BR.). Leicht löslich in Alkohol (PE.), Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther (BR.; PE.). — $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$. Blättchen. F: 219—220° (BR.). — $C_{10}H_{11}N_3 + HgCl_2$. Nadeln. F: 187° bis 188° (BR.). — $2C_{10}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (PE.; BR.). Orangefarbene Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 185—186°, wasserfrei bei 195° (PE.). Ziemlich

leicht löslich in warmem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (PE.), 154—155° (BR.).

**4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol** $C_4H_8N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{---} N\cdot NH_2\\ \quad N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 29)*. *B.* Beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von Acetonitril und Hydrazinhydrat an der Luft (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2732).

**4. N.N′;N.N″-Diäthylen-guanidin** $C_5H_9N_3$ = $\begin{array}{l}N \text{===} C \text{---} NH\\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus Bromcyan und überschüssigem Äthylendiamin oder aus N.N′-Äthylen-guanidin-hydrobromid und Äthylendiamin beim Eindampfen der wäßr. Lösungen auf dem Wasserbad (PIERRON, *A. ch.* [9] 11, 366). — Die freie Base wurde nicht rein erhalten. — Bei der Destillation der wasserhaltigen Base im Vakuum erhält man Ammoniak, Äthylendiamin und N.N′-Äthylen-harnstoff. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid entsteht N.N′-Dibenzoyl-äthylendiamin. — $C_5H_9N_3 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 224°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_5H_9N_3 + 2HNO_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_5H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 203°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**5. 3.5-Dipropyl-1.2.4-triazol** $C_8H_{15}N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot CH_2\cdot C \text{===} N\\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot CH_2\cdot C \text{---} NH\\ \quad N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ *(S. 33)*. *B.* Aus Dibutyramid bei längerem Erhitzen mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von 1 Mol buttersaurem Calcium (MILLER, *M.* **36**, 933). — Blättrige Krystalle (aus Petroläther). F: 67,5° (unkorr.). Löslich in Petroläther. — $C_8H_{15}N_3 + HCl$. Krystalle. F: 133°. — $AgC_8H_{14}N_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $4ClHg\cdot C_8H_{14}N_3 + 2HCl + HgCl_2$(?). Krystallinischer Niederschlag.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N_3$.

### 1. 1.3.5-Triazin $C_3H_3N_3$, Formel I.

**2.4.6-Trichlor-1.3.5-triazin, Cyanurchlorid** $C_3N_3Cl_3$, Formel II *(S. 35)*. Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther je nach den Reaktionsbedingungen 4.6-Dichlor-2-phenyl-1.3.5-triazin (S. 16) oder 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (S. 23) (OSTROGOVICH, *Ch. Z.* **36**, 739).

I. [Ring: N, N, N] II. [Ring: Cl, N, N, Cl, N, Cl]

### 2. Stammkerne $C_4H_5N_3$.

1. ***3-Methyl-4.5-azi-Δ²-pyrazolin*** $C_4H_5N_3$ = $N\langle\begin{array}{l}CH \text{---} C\cdot CH_3\\ C\cdot NH\cdot N\end{array}$.

**1-Phenyl-3-methyl-4.5-azi-Δ²-pyrazolin** $C_{10}H_9N_3$ = $N\langle\begin{array}{l}CH \text{---} C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 128). — *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid in 50%iger Essigsäure beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd (M., SCH.). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Regeneriert beim Kochen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von $Na_2S_2O_4$ das Ausgangsmaterial. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid.

**1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-4.5-azi-Δ²-pyrazolin** $C_{10}H_8N_3Cl$ = $N\langle\begin{array}{l}CCl \text{---} C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 129). Aus 1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd und Essigsäure in der Wärme oder bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (M., SCH.). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-chlor-5-dichloramino-3-methyl-pyrazol oder seinem Hydrochlorid mit Wasser

(M., Sch.). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Halogenwasserstoffsäuren. — Beim Kochen mit einer konz. Lösung von $Na_2S_2O_4$ erhält man 1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid.

**1-o-Tolyl-4-chlor-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{11}H_{10}N_3Cl$ = $N\left\langle\begin{matrix}CCl & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (Michaelis, Klappert, *A.* **397**, 151). — *Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.*

**1-Phenyl-4-brom-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{10}H_8N_3Br$ = $N\left\langle\begin{matrix}CBr & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (Michaelis, Schäfer, *A.* **397**, 132). — *B.* Aus 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in warmer Essigsäure, beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure oder bei der Oxydation mit Brom und Alkalilauge (M., Sch.). — Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen und Jodwasserstoffsäure. — Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ oder mit Zinn und alkoh. Salzsäure wird 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid zurückgebildet. Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure 1-Phenyl-4-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid.

**1-o-Tolyl-4-brom-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{11}H_{10}N_3Br$ = $N\left\langle\begin{matrix}CBr & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (Michaelis, Klappert, *A.* **397**, 152). — *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig und Versetzen der Lösung mit Natronlauge (M., Kl.). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

**1-p-Tolyl-4-brom-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{11}H_{10}N_3Br$ = $N\left\langle\begin{matrix}CBr & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Michaelis, Klappert, *A.* **397**, 158). — Dunkelorangerote Blättchen. F: 103°.

**1-Phenyl-4-jod-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{10}H_8N_3I$ = $N\left\langle\begin{matrix}CI & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Jod und wäßrig-alkoholischer Natronlauge im Rohr auf 150° (Michaelis, Schäfer, *A.* **397**, 134). Aus 1-Phenyl-4-jod-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd und warmer Essigsäure oder beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (M., Sch.). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; unlöslich in Halogenwasserstoffsäuren. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 1-Phenyl-4-jod-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid.

**1-o-Tolyl-4-jod-3-methyl-4.5-azi-$\Delta^2$-pyrazolin** $C_{11}H_{10}N_3I$ = $N\left\langle\begin{matrix}CI & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid beim Erhitzen mit Jod in Alkohol in Gegenwart von etwas Alkalilauge im Rohr auf 140—150° (Michaelis, Klappert, *A.* **397**, 153). — Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 133°.

## 2. *3-Methyl-4.5-imino-pyrazol* $C_4H_5N_3$ = $HN\left\langle\begin{matrix}C & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot NH\cdot N & & \end{matrix}\right.$.

**1-Phenyl-3-methyl-4.5-phenylimino-pyrazol** $C_{16}H_{13}N_3$ = $C_6H_5\cdot N\left\langle\begin{matrix}C & \text{——} & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}\right.$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Michaelis, Schäfer, *A.* **397**, 136). — *B.* Aus 1-Phenyl-5-imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (M., Sch., *A.* **397**, 135). — Feuerrote Blättchen (aus Benzol), braunrote Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther + Benzol). F: 169°. Löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin; löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Zinn und alkoh. Salzsäure Benzol und 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 299).

**1-Phenyl-3-methyl-4.5-β-naphthylimino-pyrazol** $C_{20}H_{15}N_3$ = $C_{10}H_7\cdot N\langle\begin{smallmatrix}C & — & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-imino-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 138). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 178°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig sowie in heißer Salzsäure. — Die alkoh. Lösung liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Naphthalin und 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 299).

**3. 3.4-Dimethyl-4.5-azi-Δ²-pyrazolin** $C_5H_7N_3$ = $N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)-C\cdot CH_3\\ C\cdot NH\cdot N\end{smallmatrix}$.

**1-Phenyl-3.4-dimethyl-4.5-azi-Δ²-pyrazolin** $C_{11}H_{11}N_3$ = $N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3) & — & C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Salzsäure (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 134). — Ziegelrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in konz. Halogenwasserstoffsäuren. — Regeneriert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit $Na_2S_2O_4$ das Ausgangsmaterial.

**4. 1'.2'.5'.6'-Tetrahydro-[pyridino-3'.4':4.5-imidazol]** $C_6H_9N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurer 1'.2'.5'.6'-Tetrahydro-[pyridino-3'.4':4.5-imidazol]-carbonsäure-(6') im Vakuum auf 290° (WELLISCH, *Bio. Z.* **49**, 185). — $C_6H_9N_3+2HCl$. Mikrokrystallinisch. Zersetzt sich bei 258°. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 150—152°.

I. $H_2C$–$CH_2$–C–N, HN–$CH_2$–C–NH, >CH    II. $H_2C$–$CH_2$–C–NH, HN–$CH_2$–C–N, >CH

**5. 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-triazin** $C_9H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 37*). *B.* Aus Cyanurbromid beim Erwärmen mit äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — Krystalle. F: 30°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht Propionsäure.

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N_3$.

**4-Phenyl-1.2.3-triazolidin** $C_8H_{11}N_3$ = $\begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot C_6H_5\\ HN\cdot NH\cdot NH\end{smallmatrix}$.

**1-p-Tolyl-2.4-diphenyl-1.2.3-triazolidin** $C_{21}H_{21}N_3$ = $\begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2.4-diphenyl-Δ³-1.2.3-triazolin beim Kochen mit Natrium und Alkohol (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 440). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin, sehr schwer löslich in Petroläther. — Beim Behandeln mit nitrosen Gasen wird das Ausgangsmaterial regeneriert.

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N_3$.

**1. Stammkerne** $C_6H_5N_3$.

1. ***Benztriazol*** $C_6H_5N_3$, Formel III bezw. IV.

III. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ NH\end{smallmatrix}\rangle N$    IV. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ N\end{smallmatrix}\rangle NH$

**1-Methyl-benztriazol** $C_7H_7N_3$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle N$. *B.* Man diazotiert N-Methyl-o-phenylendiamin in salzsaurer Lösung und verkocht das entstandene Diazoniumsalz (REISSERT, *B.* **47**, 676). Neben 2-Methyl-benztriazol aus Benztriazol bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad, oder beim Behandeln mit 1 Mol Methyljodid in Methanol (REI.; vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935],

124). Bei der trocknen Destillation der [Benztriazolyl-(1)]-essigsäure (s. u.) (REI.; vgl. KR., Ro., M.). — Blättchen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 64—65° (REI.), 65° (KR., Ro., M.). Kp: 270—271° (REI.); $Kp_{15}$: 156° (KR., Ro., M.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer in Benzin und Ligroin (REI.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 149° (REI.).

**2-Methyl-benztriazol** $C_7H_7N_3 = C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N\cdot CH_3$. *B.* Neben 1-Methyl-benztriazol aus Benztriazol beim Behandeln mit 1 Mol Methyljodid in Methanol oder bei der Einw. von Dimethylsulfat und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 124; vgl. REISSERT, *B.* **47**, 677). Bei der trocknen Destillation von [Benztriazolyl-(2)]-essigsäure (KR., Ro., M.; vgl. REI.). — Charakteristisch riechendes Öl. $Kp_{15}$: 103,5—104° (KR., Ro., M.). — Pikrat. Schwefelgelbe Krystalle. Schmilzt unscharf zwischen 103° und 108° unter teilweisem Zerfall in die Komponenten (KR., Ro., M.).

**1-[2.4-Dinitro-phenyl]-benztriazol** $C_{12}H_7O_4N_5 = C_6H_4\langle{N \atop N\cdot C_6H_3(NO_2)_2}\rangle N$. *B.* Aus salzsaurem 2'.4'-Dinitro-2-amino-diphenylamin in Alkohol bei der Einw. von Natriumnitrit (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 169 Anm.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 186—187° und verpufft bei weiterem Erhitzen.

**1-α-Anthrachinonyl-benztriazol** $C_{20}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4\langle{N \atop N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4}\rangle N$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und Benztriazol beim Kochen in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat + Kupferacetat (ULLMANN, ILLGEN, *B.* **47**, 383). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol) oder gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 269° (korr.). Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, leicht in Toluol, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen in Diphenylamin-Lösung 1.2-Phthalyl-carbazol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 428). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

**[Benztriazolyl-(1)]-essigsäure** $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_4\langle{N \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}\rangle N$. *B.* Neben Benztriazolyl-(2)-essigsäure aus Benztriazol bei der Einw. von Chloressigsäure in Soda-Lösung auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 118, 125; vgl. REISSERT, *B.* **47**, 674). — Nadeln (aus Wasser). F: 212—213° (REI.; KR., Ro., M.). Löslich in Soda-Lösung (REI.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und 1-Methyl-benztriazol (REI.; KR., Ro., M.). Durch Eintragen des Natriumsalzes in Natriumamid bei 180° und nachfolgende Luftoxydation erhält man in geringer Menge Indigo (REI.).

**[Benztriazolyl-(2)]-essigsäure** $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Blättchen (aus Wasser). F: 223—224° (KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 125; vgl. REISSERT, *B.* **47**, 674). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und 2-Methyl-benztriazol (K., Ro., M.; vgl. REI.).

**2-Phenyl-5-brom-benztriazol** $C_{12}H_8N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-5-brom-benztriazol-1(oder 3)-oxyd beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge (VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 797). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

$Br\cdot C_6H_3\langle{=N \atop =N}\rangle N\cdot C_6H_5$

**2-Phenyl-5-brom-benztriazol-1(oder 3)-oxyd** $C_{12}H_8ON_3Br$, Formel I oder II. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol beim Kochen mit Ammoniumhydrosulfid in siedendem verdünntem Alkohol (VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 796). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 145°. — Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge 2-Phenyl-5-brom-benztriazol.

I. $Br\cdot C_6H_3\langle{=N \atop =N(:O)}\rangle N\cdot C_6H_5$ II. $Br\cdot C_6H_3\langle{=N(:O) \atop =N}\rangle N\cdot C_6H_5$

**4(bezw. 7)-Nitro-benztriazol** $C_6H_4O_2N_4$, Formel III bezw. IV bezw. V. *B.* Aus 3-Nitro-1.2-diamino-benzol bei der Einw. von Nitrit und Salzsäure in der Kälte (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 164). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230°.

III. $O_2N\cdot C_6H_3\langle{N \atop NH}\rangle N$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3\langle{=N \atop =N}\rangle NH$ V. $O_2N\cdot C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle N$

**2 - Phenyl - 4 - nitro - benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 175). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

**1 - Phenyl - 7 - nitro - benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-diphenylamin in Alkohol bei der Einw. von Nitrit und rauchender Salzsäure bei 0° (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 168). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (B., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4-chlor-7-amino-benztriazol(?) und ein bei ca. 140° schmelzendes Pulver (B., R.; vgl. LINDEMANN, WERTHER, *B.* **57**, 1316).

**1 - Oxy - 4 - nitro - benztriazol, 4 - Nitro - benzazimidol** $C_6H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenylhydrazin bei der Einw. von kalter Natronlauge oder warmem Ammoniak (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 172). — Orangefarbene Spieße mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 140°. Verpufft bei 229°. Leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in heißem Wasser.

**1-Phenyl-5-nitro-benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_4$, Formel I *(S. 44). B.* {Bei der Einw. von Alkalinitrit auf 4-Nitro-2-amino-diphenylamin .... U., *A.* **332**, 99}; FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 350).

**1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol** $C_{12}H_7O_4N_5$, Formel II. *B.* Aus 4.3'-Dinitro-2-amino-diphenylamin bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in der Kälte (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1683). — Gelbbraune Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 181°. Leicht löslich in heißem Pyridin, schwer in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Salzsäure und Natronlauge. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn oder mit Eisen und 50%iger Essigsäure 1-[3-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955).

**2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol** $C_{12}H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 49).* F: 207° (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 323 Anm.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Phenyl-6.x-dichlor-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955), mit Eisen und Eisessig 2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955).

2. ***2.3 - Diaza - indolizin*** („1.2.9-Benzoisotriazol") $C_6H_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Hydrazino-pyridin beim Kochen mit überschüssiger Ameisensäure (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 695). — Hygroskopische Krystallmasse. — $C_6H_5N_3 + AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich im Capillarrohr bei 228°, größere Mengen explodieren beim Erhitzen. — $2C_6H_5N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 300°.

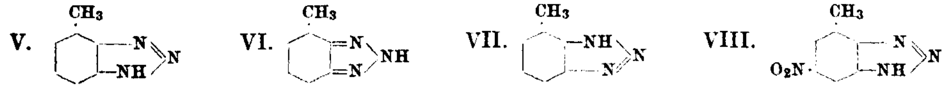
## 2. Stammkerne $C_7H_7N_3$.

1. ***3.4-Dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_7H_7N_3$, Formel III.

**3 - Phenyl - 5 - nitro - 3.4 - dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]** $C_{13}H_{10}O_2N_4$, Formel IV. *B.* Aus [6-Nitro-2-amino-benzyl]-anilin beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei 0° (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 261). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 153° bis 154° (Zers.).

2. ***4(bezw. 7)-Methyl-benztriazol*** $C_7H_7N_3$, Formel V bezw. VI bezw. VII.

**6(bezw. 5)-Nitro-4(bezw. 7)-methyl-benztriazol** $C_7H_6O_2N_4$, Formel VIII, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und

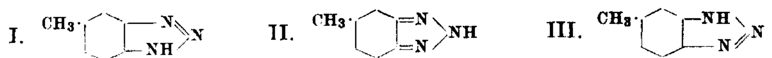



verd. Salzsäure in der Kälte (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1676). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 252—253°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig mit gelblicher Farbe, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure und verd. Natronlauge mit intensiv

gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn 6-Amino-4-methyl-benztriazol.

**1-Oxy-6-nitro-7-methyl-benztriazol, 6-Nitro-7-methyl-benzazimidol** $C_7H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BRADY, BOWMAN, *Soc.* **119** [1921], 896. — *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-hydrazino-toluol beim Behandeln mit kaltem verdünntem Ammoniak (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2124, 2129). — Gelbe, wasserhaltige Flocken. Zersetzt sich wasserfrei bei 176°.

3. ***5 (bezw. 6)-Methyl-benztriazol*** $C_7H_7N_3$, Formel I bezw. II bezw. III *(S. 58)*. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid bei der Diazotierung mit Natriumnitrit oder Methyl-



nitrit in wäßriger oder alkoholischer Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1401). — F: 83—84°. — Die wäßr. Lösung liefert bei der Einw. von Acetanhydrid bei Zimmertemperatur ein Gemisch aus 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol und 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol.

**2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol** $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 59)*. *B.* Neben p-Toluidin und 3.4-Diamino-toluol aus 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 323) beim Erhitzen auf 300° (CHARRIER, *G.* **40** II, 132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°.

**1-Acetyl-5-methyl-benztriazol** $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 60)*. *B.* Aus 3-Amino-4-acetamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1397). Neben 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol aus 5-Methyl-benztriazol in Wasser bei der Einw. von Acetanhydrid (MO., MI.). — Stechend riechende Prismen (aus Petroläther). F: 132°. Mit Wasser- oder Alkoholdampf flüchtig. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: MOSS, *Soc.* **103**, 1402.

**1-Acetyl-6-methyl-benztriazol** $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 60)*. *B.* Aus 4-Amino-3-acetamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure oder Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1400). Neben 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol aus 5-Methyl-benztriazol in Wasser bei der Einw. von Acetanhydrid (MO., MI.). — Gelbliche, stechend riechende Prismen (aus Petroläther). F: 93—94°. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: MOSS, *Soc.* **103**, 1402.

**1-Benzoyl-5-methyl-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 61)*. *B.* Aus 3-Amino-4-benzamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure oder Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1403). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127—128°.

**1-Benzoyl-6-methyl-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-benzamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1404). — Nadeln (aus Petroläther). F: 122—123°.

**1-Benzolsulfonyl-5-methyl-benztriazol** $C_{13}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-benzolsulfamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 120). — Prismen (aus Alkohol oder Benzin). F: 118—119°. — Lagert sich beim Kochen in Alkohol, Benzol oder Benzin in 1-Benzolsulfonyl-6-methyl-benztriazol um.

**1-p-Toluolsulfonyl-5-methyl-benztriazol** $C_{14}H_{13}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-4-p-toluolsulfamino-toluols bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei 15° (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2698). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Hitze, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

**1-Benzolsulfonyl-6-methyl-benztriazol** $C_{13}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-benzolsulfamino-toluol bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 123). Beim Kochen von 1-Benzolsulfonyl-5-methyl-benztriazol in Alkohol, Benzol oder Benzin (MO., SCH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°.

**2-Phenyl-6-nitro-5-methyl-benztriazol-1-oxyd** $C_{13}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Mi. Giua, Ma. Giua, *G.* **53** [1923], 166, 169. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 4.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol (Mi. Giua, *G.* **48** II, 13; *R. A. L.* [5] **27** I, 250). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 155—156° (Mi. G., Ma. G., *G.* 53, 169).

$CH_3$, $O_2N$, $N \cdot C_6H_5$, O

4. ***Derivate des 4-Methyl-benztriazols*** (vgl. No. 2) ***oder des 5-Methyl-benztriazols*** (vgl. No. 3).

**2-Phenyl-7-nitro-4-methyl-benztriazol-3-oxyd** $C_{13}H_{10}O_3N_4$, Formel I oder **2-Phenyl-4-nitro-5-methyl-benztriazol-1-oxyd** $C_{13}H_{10}O_3N_4$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Mi. Giua, Ma. Giua, *G.* **53** [1923], 170. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 2.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol (Mi. Giua, *G.* **48** II, 15; *R. A. L.* [5] **27** I, 251). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

I. $CH_3$, O, $N \cdot C_6H_5$, $NO_2$ II. $O_2N$, $CH_3$, $N \cdot C_6H_5$, O

**2-Phenyl-5.7-dinitro-4-methyl-benztriazol** $C_{13}H_9O_4N_5$, Formel III oder **2-Phenyl-4.6-dinitro-5-methyl-benztriazol** $C_{13}H_9O_4N_5$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. Mi. Giua, Ma. Giua, *G.* **53** [1923], 166. — *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol oder 2.4.6-Trinitro-3-äthoxy-toluol bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (Mi. Giua, *G.* **49** II, 151; *R. A. L.* [5] **28** II, 189). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Die alkoh. Lösung wird durch Alkali rotbraun gefärbt.

III. $CH_3$, $O_2N$, $N \cdot C_6H_5$, $O_2N$ IV. $O_2N$, $CH_3$, $O_2N$, $N \cdot C_6H_5$

## 3. Stammkerne $C_8H_9N_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Phenyl-Δ²-1.2.3-triazolin*** $C_8H_9N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \cdot C_6H_5 \\ HN \cdot N : N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \cdot C_6H_5 \\ N : N \cdot NH \end{matrix}$.

**1.5-Diphenyl-Δ²-1.2.3-triazolin** $C_{14}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \cdot C_6H_5 \\ N : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Azidobenzol bei der Einw. von Styrol (Wolff, *A.* **394**, 69). — Nadeln. F: 128°.

2. ***4-Phenyl-Δ³-1.2.3-triazolin*** $C_8H_9N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C \cdot C_6H_5 \\ HN \cdot NH \cdot N \end{matrix}$.

**1.2.4-Triphenyl-Δ³-1.2.3-triazolin** $C_{20}H_{17}N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Phenacylanilin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 369) in alkoholisch-essigsaurer Suspension bei der Einw. von Phenylhydrazin und mehrtägigem Aufbewahren des entstandenen Öls in wenig Alkohol (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 431). — Nadeln. F: 136,5°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und heißem Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit Schwefelsäure Anilin ab. — Gibt mit stickoxydhaltiger Schwefelsäure eine blaue Färbung, die bald nach Rot umschlägt.

**1-[4-Chlor-phenyl]-2.4-diphenyl-Δ³-1.2.3-triazolin** $C_{20}H_{16}N_3Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4Cl \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 369) und Phenylhydrazin beim Kochen in essigsaurer-alkoholischer Suspension (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 445). Aus ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 100) bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Eisessig (B., H.). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 153°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit stickoxydhaltiger Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung.

**1-p-Tolyl-2.4-diphenyl-Δ³-1.2.3-triazolin** $C_{21}H_{19}N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 439). — *B.* Aus ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon beim Kochen mit Alkohol + wenig Eisessig oder bei der Oxydation mit Chromeisessig in kaltem Aceton (B., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit

Natrium und Alkohol 1-p-Tolyl-2.4-diphenyl-1.2.3-triazolidin. — Gibt mit stickoxydhaltiger Schwefelsäure eine rote Färbung.

**1-Benzyl-2.4-diphenyl-$\Delta^3$-1.2.3-triazolin** $C_{21}H_{19}N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel ω-Benzylamino-acetophenon-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 101).

**1-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-2.4-diphenyl-$\Delta^3$-1.2.3-triazolin** $C_{23}H_{23}N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_3C_6H_2\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus dem bei 155° schmelzenden ω-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-acetophenon-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 101) beim Kochen mit Alkohol + wenig Eisessig (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 447). — Krystalle. F: 139°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Methanol und Ligroin. — Beim Kochen mit Eisessig erhält man neben Phenylhydrazin und anderen Produkten gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkt 203° [leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, sehr schwer in Alkohol und Äther]. — Gibt mit stickoxydhaltiger Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung.

**1-[2-Methoxy-phenyl]-2.4-diphenyl-$\Delta^3$-1.2.3-triazolin** $C_{21}H_{19}ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus ω-o-Anisidino-acetophenon-phenylhydrazon (Bd. XV/XVI, S. 101) bei längerem Aufbewahren in alkoh. Suspension (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 443). — Nadeln. F: 151,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, schwerer in Äther.

**1-[4-Methoxy-phenyl]-2.4-diphenyl-$\Delta^3$-1.2.3-triazolin** $C_{21}H_{19}ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Man behandelt Phenacyl-p-anisidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 371) mit Phenylhydrazin und löst das entstandene ölige Phenylhydrazon in Alkohol (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 444). — Nadeln. F: 156°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin und Petroläther, sehr schwer in Äther. — Gibt mit stickoxydhaltiger Schwefelsäure eine rote Färbung.

3. ***3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-$\Delta^{2\text{ bezw. }4}$-triazolin*** $C_8H_9N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$.

**1.3.4-Triphenyl-1.2.4-$\Delta^2$-triazolin** $C_{20}H_{17}N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Busch, Ruppenthal, *B.* **43**, 3011). — *B.* Aus β-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 67) beim Kochen mit überschüssigem Formaldehyd in Alkohol (Bu., R., *B.* **43**, 3010). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 120—124°. Leicht löslich in Äther und Benzol mit hellblauer, löslich in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz. — Bei kurzem Kochen mit 30—40%iger Schwefelsäure erfolgt Spaltung in die Komponenten.

4. ***4.7-Dimethyl-benztriazol*** $C_8H_9N_3$, Formel I bezw. II.

**5 (bezw. 6)-Nitro-4.7-dimethyl-benztriazol** $C_8H_8O_2N_4$, Formel III bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-p-xylol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 50) bei der Einw. von Natriumnitrit in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Fries, Noll, *A.* **389**, 376). —

I. [Formel: Benzolring mit $CH_3$ oben und unten, kondensiert mit —N=N—NH— Ring] II. [Formel: mit =N, =N, NH] III. [Formel wie I mit $O_2N$]

Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Mäßig löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Benzin; leicht löslich in Soda-Lösung und Ammoniak mit gelber Farbe. — Die alkoh. Suspension liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-4.7-dimethyl-benztriazol (Syst. No. 3955).

**2-Phenyl-5-nitro-4.7-dimethyl-benztriazol** $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Mi. Giua, Ma. Giua, *G.* **53** [1923], 166. — *B.* Neben wenig 2-Phenyl-5-nitro-4.7-dimethyl-benztriazol-3-oxyd (s. u.) aus 2.3.5-Trinitro-p-xylol bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (Mi. Giua, *G.* **49** II, 149; *R. A. L.* [5] **28** II, 189). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Petroläther, sehr schwer in Alkohol und Äther.

[Formel: $O_2N$-Benzolring mit $CH_3$ oben und unten, =N, =N >N·$C_6H_5$]

**2-Phenyl-5-nitro-4.7-dimethyl-benztriazol-3-oxyd** $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von MI. GIUA; vgl. a. MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* **53** [1923], 166. — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 145° (MI. GIUA, *G.* **49** II, 149; *R. A. L.* [5] **28** II, 189). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit Alkohol in 2-Phenyl-5-nitro-4.7-dimethyl-benztriazol über. — Färbt sich beim Erhitzen mit alkoh. Alkalilauge rot.

**4. 5.4′.6′-Trimethyl-[pyridino-2′.3′:3.4-pyrazol]** $C_9H_{11}N_3$, Formel I bezw. desmotrope Form.

**2-Phenyl-5.4′.6′-trimethyl-[pyridino-2′.3′:3.4-pyrazol]** $C_{15}H_{15}N_3$, Formel II. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Acetylaceton in siedendem Eisessig (BÜLOW, *B.* **43**, 3405). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 128°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, löslich in Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Ligroin. Löslich in Salzsäure. — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln. — $C_{15}H_{15}N_3 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $2C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Braune Würfel. Verfärbt sich von 200° an, schmilzt nicht bis 275°.

**5. 5.4′.5′.6′-Tetramethyl-[pyridino-2′.3′:3.4-pyrazol]** $C_{10}H_{13}N_3$, Formel III bezw. desmotrope Form.

**2-Phenyl-5.4′.5′.6′-tetramethyl-[pyridino-2′.3′:3.4-pyrazol]** $C_{16}H_{17}N_3$, Formel IV. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Methylacetylaceton in siedendem Eisessig (BÜLOW, *B.* **43**, 3407). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in siedendem Äther und Ligroin.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N_3$.

**1. Benzo-1.2.4-triazin**, α-Phentriazin $C_7H_5N_3$, Formel V.

**3-Chlor-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_4N_3Cl$, Formel VI. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf in 2n-Salzsäure gelöstes 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 44) bei Gegenwart geringer Mengen Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1254). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 100—101°. Riecht stechend. Erregt auf der Haut Brennen.

**3-Brom-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf in 2n-Salzsäure gelöstes 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin] bei Gegenwart von viel Kaliumbromid, wenig Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1255). — F: 122°.

**2. Stammkerne $C_8H_7N_3$.**

1. ***4 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol*** $C_8H_7N_3$ = HC═C·$C_6H_5$ / HN·N:N bezw. HC═C·$C_6H_5$ / N·NH·N bezw. HC═C·$C_6H_5$ / N:N·NH. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 4)-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) über den Schmelzpunkt (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **19** I, 568; *G.* **40** II, 440). — Schuppen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol). F: 143—145° (O.-M., C.). Unlöslich in Wasser und Essigester, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol (O.-M., C.). Löst sich in verdünnten Alkalien und gibt ein Silbersalz (O.-M., C.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0,5° und 40°: O.-M., *G.* **46** I, 308. Elektrolytische Dissoziationskonstante als Säure k bei 20° (aus der Leitfähigkeit): $4,8 \times 10^{-7}$ (O.-M.). — $C_8H_7N_3 + HCl$. Krystallpulver. Schmilzt bei ca. 140° (O.-M., C.). Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

2. ***3 (bezw. 5) - Phenyl - 1.2.4 - triazol*** $C_8H_7N_3$ = $\begin{array}{l}HC\!=\!\!=\!N\\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-\!N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-\!NH\\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ (*S. 68*). *B.* Beim Erhitzen von Benzhydrazid mit Formamid oder von Formhydrazid mit Benzamid auf 270—290° (Pellizzari, *G.* **41** II, 29, 30). Durch Behandeln von in Wasser suspendiertem 5-Brom-3-phenyl-1.2.4-triazol mit Natriumamalgam (Manchot, *B.* **43**, 1315). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 118° (P.), 116° (M.). — $C_8H_7N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 195° (P.). — $2C_8H_7N_3 + PtCl_4$. Gelb. Sehr schwer löslich (P.). — $2C_8H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Blättchen. F: 255° (Zers.) (P.).

**5-Brom-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_6N_3Br$ = $\begin{array}{l}BrC\!=\!\!=\!N\\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von 5-Diazo-3-phenyl-1.2.4-triazol (S. 46) in kalte Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) (Manchot, *B.* **43**, 1314). — Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 186—188°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. Leicht löslich in heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure. — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazol. Spaltet beim Kochen mit Natronlauge kein Brom ab.

3. **3 (bezw. 5) - Methyl - 5 (bezw. 3) - phenyl - 1.2.4 - triazol** $C_9H_9N_3$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!N\\ HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!NH\\ N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$.

**1 - [2 - Nitro - phenyl] - 5 - methyl - 3 - phenyl - 1.2.4 - triazol** $C_{15}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!N\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [α-Amino-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **40** I, 316). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 143° bis 144°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und in kaltem Alkohol.

**1 - [4 - Nitro - phenyl] - 5 - methyl - 3 - phenyl - 1.2.4 - triazol** $C_{15}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!N\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **40** I, 85). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 142°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform, leicht in warmem Aceton.

**1 - [2 - Chlor - 4 - nitro - phenyl] - 5 - methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{11}O_2N_4Cl$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!N\\ N\cdot N(C_6H_3Cl\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [α - Amino - benzal] - 2 - chlor - 4 - nitrophenylhydrazin mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **40** I, 324). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform.

**1 - [4 - Nitro - 2 - methyl - phenyl] - 5 - methyl - 3 - phenyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!N\\ N\cdot N[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [α-Amino-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **40** I, 319). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform.

**1 - [2 - Nitro - 4 - methyl - phenyl] - 5 - methyl - 3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!N\\ N\cdot N[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [α-Amino-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **40** I, 321). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.

## H. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N_3$.

**2-Phenyl-1.3.5-triazin** $C_9H_7N_3$, Formel I.

I. (1.3.5-Triazinring mit $C_6H_5$)  II. (1.3.5-Triazinring mit Cl, Cl und $C_6H_5$)

**4.6 - Dichlor - 2 - phenyl - 1.3.5 - triazin** $C_9H_5N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Aus Cyanurchlorid (S. 7) und äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung (Ostrogovich, *Ch. Z.* **36**, 739). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

# J. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N_3$.

## 1. Stammkerne $C_{10}H_7N_3$.

1. ***[Naphtho-2'.3':4.5-triazol]*** $C_{10}H_7N_3$, Formel I bezw. desmotrope I. Form.

**1-Benzolsulfonyl-[naphtho-2'.3':4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}O_2N_3S$, Formel II. *B.* Durch Schütteln von [Naphtho-2'.3':4.5-triazol] mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1718). — Nadeln (aus Petroläther). F: 156—158°.

2. ***[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]*** $C_{10}H_7N_3$, Formel III bezw. IV bezw. V. *B.* Durch Behandlung von Naphthylendiamin-(1.2) mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (DIELS, *B.* **54** [1921], 226; vgl. MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1719). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 188° (FRIES, WALTER, SCHILLING, *A.* **516** [1935], 272).

Über ein bei 280—285° schmelzendes isomeres [Naphtho-1'.2':4.5-triazol](?) vgl. MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1719.

**1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}N_3$, Formel VI *(S. 72)*. Liefert bei der Destillation neben 3.4-Benzo-carbazol geringe Mengen 2.3-Benzo-carbazol (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3717).

**2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 72)*. *B.* Neben Anilin und Naphthylendiamin-(1.2) beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) auf 300° (CHARRIER, *G.* **40** II, 134). Beim Kochen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Nitrobenzol und etwas Kupferpulver (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 273443; *C.* **1914** I, 1718; *Frdl.* **12**, 424). — F: 107,5—108° (CHA.).

**1-p-Tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 73)*. *B.* {Aus $N^2$-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) ... (ULLMANN, *B.* **31**, 1698; *A.* **332**, 103)}; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 77). — Zersetzt sich bei 146—147°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: M., M. — Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren allmählich in 6-Methyl-3.4-benzo-carbazol über.

**2-p-Tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) beim Erhitzen auf 300° (CHARRIER, *G.* **40** II, 138) oder beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 76). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 148—149° (CH.), 149° (M., M.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol (CH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: M., M. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichbrauner Farbe (CH.).

**2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Xylol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (ELTER, *G.* **45** II, 314). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Löslich in Alkohol und in warmem Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

**2-α-Naphthyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) auf 300° (ELTER, *G.* **45** II, 316). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Alkohol und Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

**2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 74)*. *B.* Neben 2-[2-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol], o-Anisidin und Naphthylendiamin-(1.2) beim Erhitzen von Anisol-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (FERRERI, *G.* **44** I, 633). Entsteht analog in geringer Menge aus Phenetol-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) (F., *G.* **44** I, 636). Beim Behandeln von 2-[2-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] mit Aluminiumchlorid in Benzol (F., *G.* **44** I, 634).

**2-[2-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{13}ON_3$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Anisol-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (FERRERI, *G.* 44 I, 633). Aus 2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] und Dimethylsulfat in heißer 50%iger Kalilauge (F., *G.* 44 I, 634). — Tafeln (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich.

**2-[2-Äthoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{15}ON_3$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Phenetol-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (FERRERI, *G.* 44 I, 636). Beim Behandeln von 2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] mit Diäthylsulfat und Kalilauge (F.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig.

**2-[4-Nitro-2-methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{12}O_3N_4$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von [Naphthylamin-(2)]-⟨1azo2⟩-[5-nitro-anisol] mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (FERRERI, *G.* 44 I, 635). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Alkohol.

**2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 74*). *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol (FERRERI, *G.* 44 I, 637).

$=N \quad =N \; {>}N\cdot C_6H_4\cdot OH$

**2-[4-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{13}ON_3$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anisol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (FERRERI, *G.* 44 I, 637). Aus 2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] und Dimethylsulfat in 50%iger Kalilauge (F., *G.* 44 I, 638). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich.

**2-[4-Äthoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{15}ON_3$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) auf 300° (FERRERI, *G.* 44 I, 640). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol.

**2-[2-Nitro-4-methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{17}H_{12}O_3N_4$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Einw. von 2n-Salpetersäure in siedendem Eisessig (FERRERI, *G.* 44 I, 638). Durch Behandeln von [Naphthylamin-(2)]-⟨1azo4⟩-[3-nitro-anisol] mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (F., *G.* 44 I, 639). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 220—221°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol.

**2-[2-Nitro-4-äthoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{14}O_3N_4$ = $C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[4-Äthoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Einw. von 2n-Salpetersäure in siedendem Eisessig (FERRERI, *G.* 44 I, 640). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 177°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol.

**2-α-Anthrachinonyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{24}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt den (nicht näher beschriebenen) Azofarbstoff aus diazotiertem 1-Amino-anthrachinon und β-Naphthylamin mit Eisenpulver in siedendem Nitrobenzol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 273443; *C.* 1914 I, 1718; *Frdl.* 12, 424). — Schwach rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 242—243°.

$=N \quad =N \; {>}N\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$

**2-β-Anthrachinonyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{24}H_{13}O_2N_3$, s. obenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) (vgl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 245973; *C.* 1912 I, 1599; *Frdl.* 10, 754; CHARRIER, CRIPPA, *G.* 57 [1927], 753) durch Erhitzen mit Natriumdichromat in Eisessig + Nitrobenzol (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 245973), mit Eisenpulver in Nitrobenzol (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 273443; *C.* 1912 I, 1718; *Frdl.* 12, 424; CHA., CR.) oder mit Kupferpulver in Naphthalin (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 273443). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: ca. 300° (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 245973), 305° (CHA., CR.). In der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 245973). — Färbt Baumwolle aus braunvioletter Küpe gelb (Ch. F.

Gr.-E., D. R. P. 238253; *C.* **1911** II, 1076; *Frdl.* **10**, 756) und ist auch als gelbe Pigmentfarbe anwendbar (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 245973). Überführung in einen gelbbraunen Küpenfarbstoff durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion: Höchster Farbw., D. R. P. 245191; *C.* **1912** I, 1409; *Frdl.* **10**, 757. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichorange bis rotbraun (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 245973).

**2.6 - Bis - [naphtho - 1′.2′:4.5 - triazolyl-(2)]-anthrachinon** $C_{34}H_{18}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert den beim Kuppeln von diazotiertem 2.6-Diamino-anthrachinon mit β-Naphthylamin entstehenden, nicht näher beschriebenen Bisazofarbstoff mit Natriumdichromat in Eisessig + Nitrobenzol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 245973; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* 10, 754). — Braungelbes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichbrauner Farbe.

**1-Benzolsulfonyl-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus $N^2$-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) durch Einw. von Natriumnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1715). Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf [Naphtho-1′.2′:4.5-triazol] (S. 17) (M., G., *Soc.* **97**, 1719). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 175—176° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol.

**3-Benzolsulfonyl-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{16}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Diamino-1-benzolsulfamino-naphthalin bei Einw. von Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1716). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 159—161°. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol nicht ganz einheitliches [Naphtho-1′.2′:4.5-triazol].

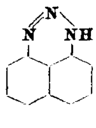
**4′-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{10}H_6N_3Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Brom-naphthylendiamin-(1.2) (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1713). Aus 3-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Alkohol (M., G., *Soc.* **97**, 1712). Beim Kochen von 1-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] mit alkoh. Natronlauge (M., G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 296°.

**1-Acetyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{12}H_8ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4′-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] mit Acetanhydrid und Eisessig oder von 3-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] mit Acetanhydrid (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1713). — Nadeln. F: 158°.

**1-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{16}H_{10}O_2N_3BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure auf $N^2$-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2) (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1710). Aus 4′-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] und aus 3-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] durch Einw. von Benzolsulfochlorid und Triäthylamin in siedendem Benzol (M., G., *Soc.* **97**, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 4′-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol].

**3-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{16}H_{10}O_2N_3BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus $N^1$-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2) durch Einw. von Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1712). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°. — Geht beim Aufbewahren in Gegenwart einer Spur Alkohol in 4′-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol] über. Gibt bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid 1-Acetyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]. Liefert beim Kochen mit Benzolsulfochlorid und Triäthylamin in Benzol 1-Benzolsulfonyl-4′-brom-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol].

3. ***1.8-Azimino-naphthalin, 1.2.3-Triaza-perinaphthinden*** $C_{10}H_7N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 75)*. *Darstellung* durch Behandlung von Naphthylendiamin-(1.8) mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: BASF bei SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK, *B.* **43**, 2206. — Gibt mit 2.6-Dichlor-chinon-chlorimid-(4) in verd. Natronlauge ein indophenolartiges Kondensationsprodukt (AGFA, D. R. P. 247592; *C.* **1912** II, 165; *Frdl.* **11**, 248).



4. *1.4-Diaza-6.7-benzo-indolizin* $C_{10}H_7N_3$, Formel I.

5-Chlor-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin, Chlorpyrazochinazolin $C_{10}H_6N_3Cl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 49) mit Phosphoroxychlorid auf 110° (MICHAELIS, *A.* 373, 146). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

2. **2-Methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{11}H_9N_3$, Formel III.

5-Chlor-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin, Chlor-methyl-pyrazochinazolin $C_{11}H_8N_3Cl$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 49) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130° (MICHAELIS, *A.* 373, 160). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 139°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Äther. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Löst sich in konz. Salzsäure unter Übergang in 5-Oxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin. Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 5-Äthoxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 32).

3.5-Dichlor-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin, Dichlor-methyl-pyrazochinazolin $C_{11}H_7N_3Cl_2$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 49) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, *A.* 373, 161). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 174—175°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalilaugen.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. **4(bezw. 7)-Phenyl-benztriazol** $C_{12}H_9N_3$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen.

1-Oxy-6-nitro-4-phenyl-benztriazol, 6-Nitro-4-phenyl-benzazimidol $C_{12}H_8O_3N_4$, Formel VII. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf 2-Chlor-3.5-dinitro-diphenyl in siedendem Alkohol (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 604 Anm. 2). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 229°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

2. **Stammkerne** $C_{14}H_{13}N_3$.

1. *3.5-Diphenyl-Δ²-1.2.4-triazolin* $C_{14}H_{13}N_3$ = $C_6H_5\cdot HC$—NH / $HN\cdot N{:}C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form.

1.3.4.5-Tetraphenyl-1.2.4-triazolin $C_{26}H_{21}N_3$ = $C_6H_5\cdot HC$—$N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Anilino-benzal]-phenylhydrazin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 67) und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* 43, 3010). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Eisessig und in siedendem Alkohol. — Spaltet beim Erwärmen mit 30—40%iger Schwefelsäure Benzaldehyd ab.

2. *5.6'-Dimethyl-4'-phenyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]* $C_{14}H_{13}N_3$, Formel VIII, bezw. desmotrope Form.

5.6'-Dimethyl-2.4'-diphenyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol] $C_{20}H_{17}N_3$, Formel IX. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Benzoylaceton in siedendem Eisessig (BÜLOW, *B.* 43, 3407). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 136—137°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin.

3. **3.6-Diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{16}N_3$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot NH}{CH_2—C(C_6H_5)}>N$.

**4-p-Tolyl-2.3.6-triphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{28}H_{25}N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)}{CH_2———C(C_6H_5)}>N$. *B.* Beim Erhitzen von ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon mit Benzaldehyd auf 120° (Busch, Hefele, *J. pr.* [2] **83**, 436). — Gelbe Krystalle. Nimmt wechselnde Mengen Krystall-Lösungsmittel auf; schmilzt, aus Äther + Alkohol krystallisiert, bei 76—77°, aus Benzol + Petroläther krystallisiert, bei 78—83°, aus Aceton krystallisiert, bei 126° (beim Schmelzen entweichen die Lösungsmittel); die bei 110° getrocknete Substanz erweicht bei 70° und wird bei 100° dünnflüssig. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Pyridin, Aceton und Chloroform, leicht in Toluol und Essigester, schwerer in Alkohol, Methanol und Petroläther. — Beim Kochen mit starker Schwefelsäure wird Benzaldehyd wieder abgespalten.

## L. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N_3$.

1. **3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C{=\!=}N}{HN\cdot N:C\cdot C_6H_5}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C—NH}{N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$ (S. 81). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{27}H_{22}ON_4$ (s. bei Diazodesoxybenzoin, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 395) mit essigsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (Forster, Cardwell, *Soc.* **103**, 870). Beim Erhitzen von Dibenzamid mit Semicarbazidhydrochlorid auf 150—160° (Wolchowe, *M.* **37**, 476). Beim Kochen gleicher Gewichtsmengen Benzoylhydrazin und Benzamid (Pellizzari, *G.* **41** II, 31). Beim Kochen von salzsaurem Dibenzenylhydrazidin (Ergw. Bd. IX, S. 135) mit Wasser (Darapsky, *J. pr.* [2] **97**, 199). Beim Behandeln von 4-Benzalamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol mit Natriumamalgam in Alkohol (Franzen, Kraft, *J. pr.* [2] **84**, 139). — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Benzol), Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 190° (Fr., K.), 190—191° (unkorr.) (W.), 191° (Fo., C.). — $C_{14}H_{11}N_3$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 203° (Fr., K.). — $AgC_{14}H_{10}N_3 + C_{14}H_{11}N_3$. F: 190—200° (Zers.) (W.). — $AgC_{14}H_{10}N_3$. F: 246° (Zers.) (W.).

**4-Äthyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{15}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C—N\cdot C_2H_5}{N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Äthylamin auf Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin in Benzol im Rohr sowie beim Erhitzen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit Äthylamin in Benzol auf 100° (Stollé, Helwerth, *B.* **47**, 1136). — Nadeln (aus Äther). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Mineralsäuren.

**1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{15}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C{=\!=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$ (S. 81). *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Dibenzamid auf 150° (Wolchowe, *M.* **37**, 479). Beim Erhitzen von α-Benzoyl-phenylhydrazin oder β-Benzoyl-phenylhydrazin mit Benzamid (Pellizzari, *G.* **41** II, 37). Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes α.β-Dibenzoyl-phenylhydrazin bei 280° (P.). — F: 104—105° (P.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (P.). — $C_{20}H_{15}N_3$ + HCl. F: 174° (P.).

**3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{15}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C—N\cdot C_6H_5}{N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$ (S. 81). *B.* Beim Kochen von Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit Anilin in Benzol (Stollé, Helwerth, *B.* **47**, 1137). Beim Behandeln von N-Phenyl-benzimidchlorid mit Hydrazinhydrat oder Thiosemicarbazid in Alkohol (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] **89**, 318, 321). — Prismen (aus Eisessig). F: 291°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol.

**1-o-Tolyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{17}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C{=\!=}N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolylhydrazinhydrochlorid mit Dibenzamid auf 150° (Wolchowe, *M.* **37**, 483). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. — $C_{21}H_{17}N_3$ + HCl. Farbloses Pulver. F: 178° (Zers.). Wird durch Alkohol oder Wasser zerlegt.

**1-p-Tolyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{17}N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C{=\!=}N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5}$ (S. 82). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Wolchowe, *M.* **37**, 484). — F: 109°. — $C_{21}H_{17}N_3$ + HCl. Farbloses Pulver. F: 172° (Zers.). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt.

**1-α-Naphthyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{24}H_{17}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Wolchowe, *M.* **37**, 482). — Mikroskopische Krystalle. F: 131—132°.

**1-β-Naphthyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{24}H_{17}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 82).* *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Wolchowe, *M.* **37**, 481). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°.

**1 (oder 4) - Acetyl - 3.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol** $C_{16}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 82).* *B.* Beim Erhitzen von Dibenzenylhydrazidin (Ergw. Bd. IX, S. 135) mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 150° (Darapsky, *J. pr.* [2] **97**, 200). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (D.), 107—108° (Wolchowe, *M.* **37**, 477).

**4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 83).* *B.* Entsteht aus 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (*Hptw. Bd. XXVI, S. 374*) in besserer Ausbeute beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (Franzen, Kraft, *J. pr.* [2] **84**, 129). — F: 258°. — Ist beständig gegen Quecksilberoxyd in siedendem Benzol. Reagiert nicht mit Aceton, Acetophenon oder Brenztraubensäure. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

**4 - Benzalamino - 3.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol** $C_{21}H_{16}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 83).* *B.* Aus Benzaldazintetrabromid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 124) bei längerem Aufbewahren über Ätzkali und nachfolgendem Behandeln mit Soda-Lösung (Stollé, *J. pr.* [2] **85**, 390). — Liefert bei Einw. von Natriumamalgam in Alkohol 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Franzen, Kraft, *J. pr.* [2] **84**, 138). — $C_{21}H_{16}N_4 + HCl$. Krystalle. F: 175° (F., K., *J. pr.* [2] **84**, 131). Spaltet äußerst leicht Chlorwasserstoff ab. — $2C_{21}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Niederschlag. F: 178° (F., K.). Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{21}H_{16}N_4 + HNO_3$. Niederschlag. F: 166° (F., K.). — $2C_{21}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. F: 231° (F., K.). — Pikrat $C_{21}H_{16}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (F., K.).

## 2. Stammkerne $C_{16}H_{15}N_3$.

1. ***3.5 - Dibenzyl - 1.2.4 - triazol*** $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

**4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{16}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 86).* *B.* {Beim Kochen von 3.6-Dibenzyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin ..... *A.* **298**, 22} oder besser mit alkoh. Salzsäure (Franzen, Kraft, *J. pr.* [2] **84**, 132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. — Ist beständig gegen Quecksilberoxyd in siedendem Benzol. Reagiert nicht mit Aceton, Acetophenon oder Brenztraubensäure.

2. ***3.5 - Di - p - tolyl - 1.2.4 - triazol*** $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 86).* *B.* Beim Schmelzen von 4.4'-Dimethyl-dibenzamid mit Semicarbazidhydrochlorid (Wolchowe, *M.* **37**, 485). — Blättchen mit 1 $H_2O$. F: 246°.

**1 - Phenyl - 3.5 - di - p - tolyl - 1.2.4 - triazol** $C_{22}H_{19}N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 87).* *B.* Beim Schmelzen von 4.4'-Dimethyl-dibenzamid mit Phenylhydrazinhydrochlorid (Wolchowe, *M.* **37**, 485). — Blättchen. F: 115°.

**1(oder 4)-Acetyl-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol** $C_{18}H_{17}ON_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 87).* F: 128° (Wolchowe, *M.* **37**, 486).

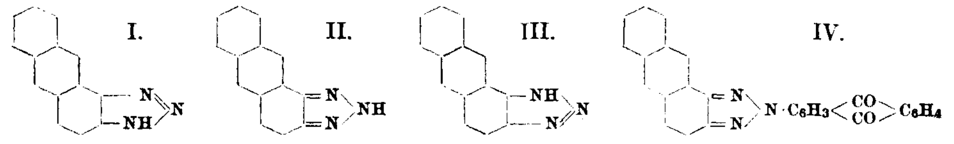
3. **3.5-Bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{22}H_{27}N_3$ = 
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C$ == N 
HN·N:C·$C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. 
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C$——NH 
N·N:C·$C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

**4-Phenyl-3.5-bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{28}H_{31}N_3$ = 
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C$——N·$C_6H_5$ 
N·N:C·$C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 2.5-Bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) beim Erhitzen von N.N′-Bis-[5-methyl-2-isopropyl-benzoyl]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 219) mit Phosphorpentachlorid und Anilin auf 170° (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1366). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 182,5° (korr.). Unlöslich in Wasser und Benzin, löslich in Äther, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

## M. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. **[Anthraceno-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{14}H_9N_3$, Formel I bezw. II bezw. III.

**2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthraceno-1′.2′:4.5-triazol]** $C_{28}H_{15}O_2N_3$, Formel IV. *B.* Man kuppelt Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) mit 2-Amino-anthracen in salzsaurer Lösung und oxydiert den entstandenen dunkelblauen Azofarbstoff mit Natriumdichromat




und Eisessig in Nitrobenzol bei 100° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 250274; *C.* **1912** II, 884; *Frdl.* **11**, 649). — Orangegelbe Krystalle. Schwer löslich oder unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in heißem Nitrobenzol mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit brauner, in rauchender Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 250274). — Überführung in einen braunen Küpenfarbstoff: Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 253088; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 650.

2. **2.4-Diphenyl-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{11}N_3$, Formel V.

**6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{10}N_3Cl$, Formel VI (*S. 90*). *B.* Beim Behandeln von Cyanurchlorid (S. 7) mit Phenylmagnesiumbromid (OSTROGOVICH, *Ch. Z.* **36**, 739). — F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

V. $C_6H_5$; N, N; N; $C_6H_5$ — VI. $C_6H_5$; N, N; Cl, N, $C_6H_5$

## N. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. **Stammkerne $C_{16}H_{11}N_3$.**

1. ***2-Phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin*** $C_{16}H_{11}N_3$, Formel VII.

**5-Chlor-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin**, Chlor-phenyl-pyrazochinazolin $C_{16}H_{10}N_3Cl$, Formel VIII. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (Syst. No. 3882) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 110° (MICHAELIS, *A.* **373**, 184). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren oder Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor sowie beim Auflösen in heißer konzentrierter Salzsäure das Ausgangsmaterial zurück. Gibt beim Erhitzen

VII. N; =CH; N—N>C·$C_6H_5$ — VIII. Cl·; N; =CH; N—N>C·$C_6H_5$ — IX. Cl·; N; =CCl; N—N>C·$C_6H_5$

mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130—140° 5-Imino-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (Syst. No. 3882). Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung entsteht 5-Äthoxy-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 32).

**3.5-Dichlor-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin**, Dichlor-phenyl-pyrazo-chinazolin $C_{16}H_9N_3Cl_2$, Formel IX (S. 23). *B.* Beim Schmelzen von 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (Syst. No. 3882) mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, *A.* **373**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser.

2. ***[Diindolo-3'.2':2.3; 2''.3'':4.5-pyrrol], 3.3'-Imino-diindolyl-(2.2')***, β.β'-Imino-α.α'-diindyl $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oximino-2-[indolyl-(2)]-indolenin mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (MADELUNG, *A.* **405**, 78). — Sehr leicht oxydierbar. Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat $C_{18}H_{13}ON_3$ (mikroskopische Prismen aus Pyridin + Alkohol; zersetzt sich oberhalb 350°). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther).

**2. 3-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{17}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II.

**2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{23}H_{17}N_3$ = $C_{10}H_6<\begin{matrix}N—CH\cdot C_6H_5\\ |\quad\quad |\\ N—N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Ist als 3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 79) erkannt worden; vgl. a. die Nachträge am Schluß dieses Bandes.

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N_3$.

**1. 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin, Kyaphenin** $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 97)*. *B.* Bei Einw. von Jod und Soda-Lösung auf eine Lösung von Hydrobenzamid in Benzol (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 978; R., *A. ch.* [9] **16**, 113). Bei längerem Kochen von Cyanurbromid mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 536). — Prismen (aus Eisessig). F: 231° (v. M., N.), 235° (B., R.; R.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure und Essigsäure im Rohr auf 120° entsteht neben Benzoesäure und Ammoniak in größerer Menge Benzamidin (B., R.; R.).

**2. 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin** $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *B.* Bei längerem Kochen von Cyanurbromid mit Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 536). — Nadeln (aus Toluol + Alkohol). F: 275—276°.

**3. Stammkerne $C_{27}H_{27}N_3$.**

1. ***2.4.6-Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{27}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *B.* Bei längerem Kochen von Cyanurbromid mit m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — F: 155°.

2. ***2.4.6-Tris-[3.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{27}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *B.* Bei längerem Kochen von Cyanurbromid mit o-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — F: ca. 210°.

## P. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N_3$.

**1. 4'.5'-Diphenyl-[pyrrolo-2'.3':2.3-chinoxalin]** $C_{22}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-$\Delta^2$-pyrrolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 421) mit o-Phenylendiamin in Essigsäure auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1443). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241° (R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 2539. — Die Lösung in Salzsäure ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurfarben und fluoresciert grün (R.).

**2. 4'-Phenyl-5'-p-tolyl-[pyrrolo-2'.3':2.3-chinoxalin]** $C_{23}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-p-tolyl-$\Delta^2$-pyrrolin mit o-Phenylendiamin in Essigsäure auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1444). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 2539.

## Q. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N_3$.

**1. [Indolyl-(3)]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan** $C_{27}H_{23}N_3$ = $C_6H_4{<}{}^{C\equiv\!\!=}_{NH}{>}CH\ CH\left[CH_3\cdot C{\equiv}{}^{C}_{NH}{>}C_6H_4\right]_2$

[Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan $C_{27}H_{21}N_3Cl_2$ = $C_6H_4{<}{}^{C\equiv\!\!=}_{NH}{>}CH\ CH\left[CH_3\cdot C{\equiv}{}^{C}_{NH}{>}C_6H_3Cl\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol $\beta$-Indolaldehyd mit 2 Mol 5-Chlor-2-methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **78**, 370). — Blättchen (aus Benzol oder Alkohol), die sich an der Luft und am Licht rosa färben. F: 263° (E., F., *H.* **78**, 370). Ziemlich schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol (E., F., *H.* **78**, 370). — Beim Erwärmen der Lösung in Essigester mit 20%iger Schwefelsäure entsteht das Sulfat des [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-carbinols (S. 33) (E., F., *H.* **91**, 17).

**2. Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan** $C_{28}H_{25}N_3$ = $\left[C_6H_4{<}{}^{C\equiv\!\!=}_{NH}{>}C\cdot CH_3\right]_3CH$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit 2 Mol 2-Methyl-indol in salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **71**, 13; vgl. H. FISCHER, PISTOR, *B.* **56** [1923], 2315). — Täfelchen (aus Pyridin + Äther oder Benzol). F: 319° (E., FL.). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (E., FL.). — Wird durch längeres Kochen mit Eisessig in [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indolenyliden-(3)]-methan (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 83) umgewandelt (E., FL., *H.* **71**, 13; FI., P.).

## R. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N_3$.

**1. Stammkerne** $C_{23}H_{13}N_3$.

1. ***[(Dibenzo-1'.2':1.2;1".2":3.4)-(pyridino-3'".2'":5.6)-phenazin], [(Phenanthreno-9'.10':2.3)-(chinolino-5".6":5.6)-pyrazin]***, „Phenanthrochinolinazin" $C_{23}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 5.6-Diamino-chinolin mit Phenanthrenchinon in Eisessig (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1630). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 287—288°.

2. ***[Dichinolino-2'.3':5.6;2".3":7.8-chinolin]***, Pyrchinacridin $C_{23}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Dichinolino-2'.3':5.6;2".3":7.8-chinolin]-carbonsäure-(3) oder -dicarbonsäure-(2.3) beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 250° oder besser bei der Destillation mit Calciumoxyd (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **51**, 374). — Fast farblose Nadeln (aus Toluol). F: 265°. Unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Toluol, ziemlich leicht löslich in Xylol, Nitrobenzol und Phenol; 100 g siedendes Benzol lösen 0,8 g Pyrchinacridin. Leicht löslich in Mineralsäuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{23}H_{13}N_3 + 2HCl + 2^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Verliert Chlorwasserstoff

schon beim Trocknen an der Luft, schnell bei 180°. Wird durch Wasser und siedenden Alkohol zerlegt. — $C_{23}H_{13}N_3 + HI$(?). *B.* Aus dem nachfolgenden Salz beim Erhitzen auf 180—190° oder besser beim Kochen in Nitrobenzol (B., N.). Braune, metallglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 304°. Unlöslich in Wasser und in Jodwasserstoffsäure. Wird beim Kochen mit Alkohol zerlegt. Beim Kochen mit Kalilauge wird das Jod nur teilweise abgespalten. — $C_{23}H_{13}N_3 + 3HI$(?). Fast schwarzer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Jodwasserstoffsäure. Spaltet beim Kochen mit verd. Kalilauge Jodwasserstoff nur zum Teil ab. — $C_{23}H_{13}N_3 + HNO_3$. Dunkelgelb. F: ca. 200°. — $C_{23}H_{13}N_3 + 3HNO_3$. Braune Platten oder hellgelbe Nadeln (labile Form). Schmilzt bei 158° unter Abgabe von $2HNO_3$. — $C_{23}H_{13}N_3 + 6HNO_3$. Gelbe Masse. Gibt bei 70° $3HNO_3$ ab.

**2. 3.5-Dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{28}H_{23}N_3$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}NH$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 282) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80° in schlechter Ausbeute (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3119). Beim Behandeln von 4-Amino-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol (s. u.) mit Natriumnitrit in alkoh. Salzsäure (ST., SCH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

**4-Phenyl-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{34}H_{27}N_3$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 282) mit Anilin auf 150° (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1132). — Nadeln (aus Benzol). F: 215°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in heißem Benzol und Essigester. — Gibt beim Erhitzen mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei gleichzeitiger Einw. von ultraviolettem Licht 4-Phenyl-3.5-bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.2.4-triazol.

**4-[4-Oxy-phenyl]-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{34}H_{27}ON_3$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin mit 4-Amino-phenol auf 105° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3118). — Krystalle (aus Eisessig oder Anilin). F: 283°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

**4-[4-Dimethylamino-phenyl]-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{36}H_{32}N_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin mit 4-Amino-dimethylanilin erst auf 120°, dann auf 180° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3118). — Krystalle (aus Alkohol). F: 249°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit Chlor bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 204°, deren Benzol-Lösung beim Schütteln mit Quecksilber intensiv violett wird.

**4-Amino-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{28}H_{24}N_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot NH_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4034) mit alkoh. Salzsäure (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°. Schwer löslich in Äther. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Alkohol.

**4-[(Diphenylacetyl)-amino]-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{42}H_{34}ON_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung beim Behandeln von 4-Amino-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol (s. o.) mit Diphenylessigsäurechlorid in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Pyridin (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3120). — Prismen (aus Alkohol). F: 285°. Schwer löslich in Benzol, Äther und kaltem Alkohol.

**4-[Bis-(diphenylacetyl)-amino]-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol** $C_{56}H_{44}O_2N_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C{-}N\cdot N[CO\cdot CH(C_6H_5)_2]_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 186° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3120). Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

**4-Phenyl-3.5-bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.2.4-triazol** $C_{34}H_{25}N_3Cl_2$ = $(C_6H_5)_2CCl\cdot C$—$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter gleichzeitiger Einw. von ultraviolettem Licht (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1133). — Krystalle (aus Essigester). F: 204° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Essigester und heißem Alkohol, schwerer in Äther. — Die Lösung in Benzol wird beim Schütteln mit Quecksilber tief blauviolett.

## S. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N_3$.

**3.5-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol** $C_{28}H_{19}N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot C$—$NH$ / $N\cdot N:C\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-3.5-di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol (s. u.) in alkoh. Salzsäure mit Natriumnitrit (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in alkoh. Natronlauge.

**4-Phenyl-3.5-di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol** $C_{34}H_{23}N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot C$—$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 293) mit Anilin auf 150° (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2349). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 270°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht 4-[x.x-Dichlor-phenyl]-3.5-bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol (s. u.).

**4-Amino-3.5-di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol** $C_{28}H_{20}N_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Neben 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4034) beim Kochen von N.N′-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 293) mit Hydrazinhydrat in Benzol (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2348). Beim Kochen von 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit alkoh. Salzsäure (ST., M., W.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 285°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in alkoh. Salzsäure.

**4-[x.x-Dichlor-phenyl]-3.5-bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol** $C_{34}H_{19}N_3Cl_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CCl\cdot C$—$N\cdot C_6H_3Cl_2$ / $N\cdot N:C\cdot CCl<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Phenyl-3.5-di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol mit Chlor in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2350). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Die Lösung in geschmolzenem Naphthalin wird beim Schütteln mit Quecksilber vorübergehend tief blaugrün.

## T. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N_3$.

**[Dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-acridin], [Trichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4;2‴.3‴:5.6-benzol], Phlorchinyl** $C_{27}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 102)*. *B.* Bei längerem Kochen von „4-Oxy-β-chinacridin" (Hptw. Bd. XXIII, S. 474) mit 2-Amino-benzaldehyd in Eisessig (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **51**, 368). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Salpetersäure [Dichinolino-2′.3′:5.6;2″.3″:7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(2.3).

## U. Stammkerne $C_nH_{2n-45}N_3$.

**2.4.6-Tri-α-naphthyl-1.3.5-triazin** $C_{33}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Cyanurbromid mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 190—200°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 200° α-Naphthoesäure.

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

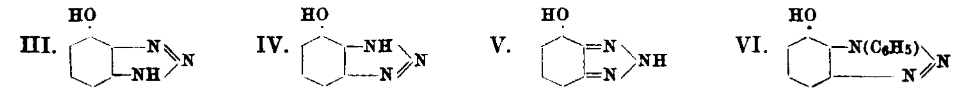
1. **Anhydro-[6-amino-2-oxy-pyrimidin-aldehyd-(4)]** $C_5H_3ON_3$, Formel I.

**Anhydro-[6-amino-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)]** $C_7H_7N_3S$, Formel II. *B.* Neben 2-Äthylmercapto-6-amino-pyrimidin-aldehyd-(4)-imid beim Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 467) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 119—124° (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **41**, 815). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

### 2. Oxy-Verbindungen $C_6H_5ON_3$.

1. ***4(bezw. 7)-Oxy-benztriazol*** $C_6H_5ON_3$, Formel III bezw. IV bezw. V.

**1-Phenyl-7-oxy-benztriazol** $C_{12}H_9ON_3$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7)-semicarbazon-(4) (Syst. No. 3888) mit verd. Natronlauge (WOLFF,




*A.* **394**, 78). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234°. Löslich in heißem Alkohol. Löslich in Natronlauge und in konz. Salzsäure.

**2-Phenyl-6-nitro-4-methoxy-benztriazol** $C_{13}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-anisol beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (BORSCHE, *B.* **50**, 1348; vgl. Bo., BAHR, *A.* **402**, 97, 99). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 191° (Bo.).

2. ***5(bezw. 6)-Oxy-benztriazol*** $C_6H_5ON_3$, Formel VII bezw. VIII, bezw. weitere desmotrope Form.

**1-Phenyl-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_9ON_3$, Formel IX. *B.* Man diazotiert 1-Phenyl-5-amino-benztriazol in konz. Schwefelsäure, gießt auf Eis und erhitzt allmählich (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 358). — Täfelchen oder Prismen (aus Eisessig). F: 220°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung. — Gibt bei der Chlorierung in Eisessig 1-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol (s. u.) und weiter 1-Phenyl-4.4-dichlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol (S. 41).

**2-Phenyl-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Phenyl-benztriazol-diazoniumsulfat-(5) (Syst. No. 4000) in 6 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure mit $1^1/_2$ Tln. Eis und vorsichtigen Erwärmen (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 325). — Fast farblose Blättchen (aus Benzol) oder Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin. Die Lösung in absol. Alkohol zeigt schwach blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser in Grün übergeht, auf Zugabe von Säuren verschwindet. Die gelben Lösungen der Alkalisalze fluorescieren stark grün.

**1-Phenyl-5-acetoxy-benztriazol** $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-oxy-benztriazol mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 359). — Nadeln (aus Benzin). F: 132°.

**2-Phenyl-5-acetoxy-benztriazol** $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5-oxy-benztriazol mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 326). — Nadeln. F: 98°.

**1-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Lösung von 1-Phenyl-5-oxy-benztriazol in warmem Eisessig (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 359). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Chloroform und Kochen des Reaktionsprodukts in Benzol-Lösung 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) (S. 67).

**2-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 327). — Fast farblose Nadeln (aus Benzin). F: 149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Die gelben alkalischen Lösungen fluorescieren grün. — Gibt bei weiterer Einw. von Chlor in Eisessig 2-Phenyl-4.4-dichlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol.

**1-Phenyl-4-chlor-5-acetoxy-benztriazol** $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

**1-[3.5-Dichlor-4-oxy-phenyl]-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol (?)** $C_{12}H_5O_2N_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{12}H_3O_2N_3Cl_8$ (Syst. No. 3955, bei 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol) mit Zinnchlorür und Eisessig (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 358). — Blättchen (aus Eisessig). F: 234°. Fast unlöslich in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig.

Monoacetylderivat $C_{14}H_7O_3N_3Cl_4 = C_{12}H_4O_2N_3Cl_4(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 358). — Krystalle (aus Benzin). F: 260°.

**1-Phenyl-4-brom-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-oxy-benztriazol mit 1 Mol Brom in Eisessig (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 361). — Eisessighaltige Nädelchen (aus Eisessig). F: 224° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Chloroform 1-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol (Syst. No. 3875).

**2-Phenyl-4-brom-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8ON_3Br$, Formel I. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 328). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol oder Benzin). F: 129°. — Reagiert mit Salpetersäure (D: 1,52) analog der vorangehenden Verbindung.

**2-Phenyl-4-brom-5-acetoxy-benztriazol** $C_{14}H_{10}O_2N_3Br$, Formel II. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 329). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 160°.

**2-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_4$, Formel III, ist desmotrop mit 2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5)-oxim-(4), S. 67.

**2-Phenyl-4-nitro-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol in Aceton mit Soda-Lösung und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure (Fries, Roth, *A.* **389**, 330). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Natriumsalz. Gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge.

## 3. Oxy-Verbindungen $C_8H_9ON_3$.

1. ***5(bezw.6)-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol*** $C_8H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Amino-4.7-dimethyl-benztriazol beim Diazotieren und nachfolgenden Verkochen (Fries, Noll, *A.* **389**, 378). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 225°; F: 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol und Benzin. Löslich in Alkalien, Soda-Lösung und Ammoniak mit gelblicher Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt beim Chlorieren in Eisessig 4-Chlor-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5-dihydro-benztriazol, beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) 4-Nitro-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5-dihydro-benztriazol. Bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Acetylderivat (Nadeln; F: 211°).

**6-Chlor-5-oxy-4.7-dimethyl-benztriazol** $C_8H_8ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Fries, Noll, *A.* **389**, 383). — Nadeln (aus Eisessig). F: 290° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Löslich in Alkalien, Soda-Lösung und Ammoniak mit gelblicher Farbe.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl = C_8H_7ON_3Cl(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Fries, Noll, *A.* **389**, 383). — Krystalle (aus Eisessig). F: 234°.

2. ***4'-Oxy-5.6'-dimethyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]*** $C_8H_9ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Form.

**2-Phenyl-4'-oxy-5.6'-dimethyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{14}H_{13}ON_3$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetessigester in Eisessig (Bülow, *B.* **43**, 3408). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin), Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Benzol, Essigester und Aceton, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin und siedendem Wasser. Löslich in Soda-Lösung. Verhält sich bei der Titration in alkoh. Lösung gegen Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure. — Physiologische Wirkung auf Frösche und Kaninchen: B. — Fällungen mit Metallsalzen: B. — $C_{14}H_{13}ON_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Stäbe. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform und Äther. — Chloroplatinat. Haarförmige Krystalle oder gelbbraune Nadeln.

## 4. 4'-Oxy-5.5'.6'-trimethyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol] $C_9H_{11}ON_3$, Formel III, bezw. desmotrope Form.

**2-Phenyl-4'-oxy-5.5'.6'-trimethyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{15}H_{15}ON_3$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit α-Methyl-acetessigsäuremethylester in Eisessig (Bülow, *B.* **43**, 3410). — Platten (aus Alkohol). F: 224—226°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. — Läßt sich in alkoh. Lösung mit verd. Kalilauge gegen Phenolphthalein titrieren. — Fällungen mit Metallsalzen: B. — Chloroaurat. Gelbe Stäbchen. Schwer löslich in siedender Salzsäure.

## 5. 4'-Oxy-5.6'-dimethyl-5'-äthyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol] $C_{10}H_{13}ON_3$, Formel V, bezw. desmotrope Form.

**2-Phenyl-4'-oxy-5.6'-dimethyl-5'-äthyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{16}H_{17}ON_3$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit α-Äthyl-acetessigsäureäthylester in Eisessig (Bülow, *B.* **43**, 3411). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 183—184°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1. **3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_5ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 3-Oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin], S. 43.

**3-Mercapto-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_5N_3S$, Formel II, ist desmotrop mit 3-Thion-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin], S. 44.

I. (Formel: N, ·OH, N, N) II. (Formel: N, ·SH, N, N) III. (Formel: N, ·S·CH₃, N, N)

**3-Methylmercapto-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_8H_7N_3S$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen der nachfolgenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure und Oxydieren der entstandenen Dihydroverbindung mit Luft (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1257). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

**3-Methylmercapto-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** $C_8H_7ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Thion-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (Syst. No. 3876) in heißer alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1257). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 123°. Löslich in Alkohol und Äther.

(Formel: N, ·S·CH₃, N, N, O)

**{Bis-[benzo-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid}-1.1'-dioxyd** $C_{14}H_8O_2N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Thion-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumferricyanid (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1256). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 205°. Unlöslich in Alkalilaugen.

(Formel: [N, ·S—, N, N, O]₂)

2. **5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_7ON_3$ =
HO·C—N
N·NH·C·$C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{12}O_4N_4$ =
$CH_3$·CO·O·C—N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·$NO_2$ *(S. 112).* F: 118° (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 257).

3. **5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-p-tolyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9ON_3$ =
HO·C—N
HN·N:C·$C_6H_4$·$CH_3$ bezw. HO·C—N
N·NH·C·$C_6H_4$·$CH_3$ bezw. weitere desmotrope Form.

**1-Phenyl-3-oxy-5-p-tolyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}ON_3$ = HO·C—N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·$CH_3$
ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazolon-(3), S. 48.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-p-tolyl-1.2.4-triazol** $C_{17}H_{15}O_2N_3$ =
$CH_3$·CO·O·C—N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·$CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 252). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107°.

## 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON_3$.

**5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_9ON_3$ =
HO·C—N
HN·N:C·CH:CH·$C_6H_5$ bezw. HO·C—N
N·NH·C·CH:CH·$C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form.

**1-Phenyl-3-oxy-5-styryl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{13}ON_3$ =
HO·C—N
N·N($C_6H_5$)·C·CH:CH·$C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3), S. 49.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-styryl-1.2.4-triazol** $C_{18}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$——N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 258). — Prismen (aus Ligroin). Löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer löslich in Petroläther.

## 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$.

**5-Oxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{11}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel (R = H), ist desmotrop mit 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin, S. 49.

**5-Äthoxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin**, Äthoxy-methyl-pyrazochinazolin $C_{13}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel (R = $C_2H_5$). *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 20) mit Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, *A.* **373**, 162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 49).

## 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$.

1. **4′-Oxy-[pyridino-2′.3′:2.3-chinoxalin]** $C_{11}H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin bei der Einw. von o-Phenylendiamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (PERATONER, *G.* **41** II, 662). — Gelbe Nadeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Orange übergeht.

**4′-Acetoxy-[pyridino-2′.3′:2.3-chinoxalin]** $C_{13}H_9O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{11}H_6N_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (PERATONER, *G.* **41** II, 663). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol).

2. **6-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{15}ON_3$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot NH}{CH_2——C(C_6H_5)}>N$.

**4-p-Tolyl-2.6-diphenyl-3-[2-oxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{28}H_{25}ON_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot N(C_6H_5)}{CH_2——C(C_6H_5)}>N$. *B.* Beim Erhitzen von ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon mit Salicylaldehyd auf 150° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 437). — Blättchen, die wechselnde Mengen Lösungsmittel enthalten; schmilzt, aus Alkohol + Äther krystallisiert, bei 156—163°, aus Benzol + Petroläther krystallisiert, bei 149—153°; F (nach Erhitzen auf 110°): 161°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol und Pyridin, leicht in heißem Methanol und Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Bei längerem Aufbewahren sowie beim Kochen in alkoh. Lösung tritt Gelbfärbung auf.

## 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON_3$.

**5-Oxy-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (R = H), ist desmotrop mit 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 53).

**5-Äthoxy-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin**, Äthoxy-phenyl-pyrazochinazolin $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel (R = $C_2H_5$). *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 23) mit Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, *A.* **373**, 187). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin.

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON_3$.

1. **6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3; 2''.3'':4.5-pyridin]** bezw. **6-Oxo-1.6-dihydro-[dichinolino-2'.3':2.3; 2''.3'':4.5-pyridin]** („Dichinopyridon") $C_{19}H_{11}ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-pyridin oder 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin und 2-Amino-benzaldehyd beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen in wäßriger oder Eisessig-Lösung, neben 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 162); aus der letztgenannten Verbindung beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Eisessig-Lösung (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 486, 491). — Nadeln mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), die schon bei gewöhnlicher Temperatur das Lösungsmittel verlieren. F: 312—314°. Löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin und Pentachloräthan, sehr schwer löslich in Xylol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — $C_{19}H_{11}ON_3 + 2HCl$. Braune Prismen.

I. [Strukturformel: HO·, N, N, N] II. [Strukturformel: OC, N, N, N, H]

2. **2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin** $C_{21}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 121*). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von N-Salicoyl-benzamidin mit Benzamidin in Alkohol oder bei Einw. von Benzamidin auf 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin (Syst. No. 4283) in alkoh. Lösung (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **99**, 1510). — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung ein hellgelbes Natriumsalz, das durch Wasser zerlegt wird.

[Formel: $C_6H_5$; N, N; $C_6H_5$·, N, ·$C_6H_4$·OH]

2.4-Diphenyl-6-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{21}H_{14}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-salicylsäurephenylester oder von N-[5-Chlor-salicoyl]-benzamidin mit Benzamidin in Alkohol (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **101**, 222). Beim Behandeln von 5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)] (Syst. No. 4283) mit Ammoniak oder Benzamidin in Alkohol (H., T., *Soc.* **101**, 221). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224,5°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet.

[Formel: $C_6H_5$; N, N; $C_6H_5$·, N, ·$C_6H_3Cl$·OH]

## 8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-31}ON_3$.

**[Indolyl-(3)]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol** $C_{27}H_{23}ON_3$ = $C_6H_4\langle{}^{C—C(OH)}_{NH}\rangle CH$ $[CH_3\cdot C\langle{}^{=C}_{NH}\rangle C_6H_4]_2$.

[Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol $C_{27}H_{21}ON_3Cl_2$ = $C_6H_4\langle{}^{C—C(OH)}_{NH}\rangle CH$ $[CH_3\cdot C\langle{}^{=C}_{NH}\rangle C_6H_3Cl]_2$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erwärmen von [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan in Essigester mit 20%iger Schwefelsäure (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **91**, 17). — Gelbe Krystalle. F: 222—225°. — Sulfat. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 215°.

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

**3.5-Dioxy-1.2.4-triazol (Urazol)** $C_2H_3O_2N_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=}N\\ HN\cdot N{:}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C{—}NH\\ N\cdot N{:}C\cdot OH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, S. 56.

**1-Phenyl-5-methoxy-3-methylsulfon-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ = $CH_3\cdot O\cdot C\!=\!N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolons-(5) (Syst. No. 3891) beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (LUBS, ACREE, *Am. Soc.* **39**, 957). — Krystalle (aus Alkohol).

**1-Phenyl-5-äthoxy-3-methylsulfon-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{13}O_3N_3S$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C\!=\!N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LUBS, ACREE, *Am. Soc.* **39**, 957). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

**1-Phenyl-5-allyloxy-3-methylsulfon-1.2.4-triazol** $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C\!=\!N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LUBS, ACREE, WILKINS, *Am. Soc.* **39**, 958). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure das Ausgangsmaterial zurück.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

### Dioxy-Verbindungen $C_6H_5O_2N_3$.

1. *4.5 (bezw. 6.7)-Dioxy-benztriazol* $C_6H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. (HO)₂-Benzolring mit —N=N— / —NH— (Triazolring) — II. (HO)₂-Benzolring mit =N / =N >NH

**1-Phenyl-4.5-dioxy-benztriazol** $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) mit $NaHSO_3$ in Essigsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 364). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe, die allmählich über Dunkelgrün in Gelbbraun übergeht. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) das Ausgangsmaterial zurück. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

**2-Phenyl-4.5-dioxy-benztriazol** $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) mit Zinkstaub in Eisessig + Äther (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 333). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189°. Löslich in Soda-Lösung und Alkalilaugen mit gelber Farbe. — Äußerst leicht oxydierbar. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) das Ausgangsmaterial zurück.

**2-Phenyl-4.5-diacetoxy-benztriazol** $C_{16}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2{<}^{N}_{N}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 333). — Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. Die Lösungen fluorescieren bläulich.

2. *4.7-Dioxy-benztriazol* $C_6H_5O_2N_3$, Formel III, bezw. desmotrope Form.

III. HO / HO-Benzolring mit —N=N— / —NH— — IV. HO / HO-Benzolring mit —N=N— / —N($C_6H_5$)—

**1-Phenyl-4.7-dioxy-benztriazol** $C_{12}H_9O_2N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7) mit Zinkstaub in heißer verdünnter Essigsäure (WOLFF, *A.* **394**, 74). — Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 203° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Chloroform, leichter in Alkohol. Löslich in Natronlauge und Soda-Lösung mit brauner Farbe. — Wird an der Luft rasch grau.

3. *5.6-Dioxy-benztriazol* $C_6H_5O_2N_3$, Formel V bezw. VI.

V. HO·/HO·-Benzolring mit —N=N— / —NH— — VI. HO·/HO·-Benzolring mit =N / =N >NH

**2-[4(?)-Chlor-phenyl]-4.7-dichlor-5.6-dioxy-benztriazol** $C_{12}H_6O_2N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[4(?)-Chlor-phenyl]-4.4.7.7-tetrachlor-5.6-dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Syst. No. 3888) mit Zinnchlorür in Eisessig + Salzsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 340). — Nadeln (aus Eisessig). F: 270°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig und Benzol, noch schwerer in Chloroform und Benzin. Leicht löslich in Soda-Lösung. Die Lösung in absol. Alkohol fluoresciert schwach, die alkal. Lösungen fluorescieren stark gelbgrün. — Verhalten bei der Oxydation: F., R. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

**5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_8H_7O_2N_3$ =
HO·C——N
N·NH·C·$C_6H_4$·OH bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-3-oxy-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}O_2N_3$ =
HO·C———N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·OH ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3), S. 84.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-[2-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{17}H_{15}O_3N_3$ =
$CH_3$·CO·O·C———N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·O·$CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (S. 84) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 255). — Nadeln (aus Ligroin). F: 112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-[2-acetoxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{18}H_{15}O_4N_3$ =
$CH_3$·CO·O·C———N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_4$·O·CO·$CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 254). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 100°. Löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

# C. Trioxy-Verbindungen.

### 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

**2.4.6-Trioxy-1.3.5-triazin, Cyanursäure** $C_3H_3O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 73.

(Formel: Triazinring mit OH, N, N, HO, N, OH)

**Cyanursäure-trimethylester, Trimethylcyanurat** $C_6H_9O_3N_3$ = $N_3C_3(O\cdot CH_3)_3$ (*S. 126*). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tricyan-1.3.5-triazin (Syst. No. 3931) mit Methanol (OTT, *B.* **52**, 665). — F: 135° (O.), 134—135° (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 506). Zeigt bei 307° normale Dampfdichte (B., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° Trimethylisocyanurat (S. 76) (B., B.). Beim Kochen mit Benzylbromid entsteht Tribenzylisocyanurat (B., B.).

**Cyanursäure-triäthylester, Triäthylcyanurat** $C_9H_{15}O_3N_3$ = $N_3C_3(O\cdot C_2H_5)_3$ (*S. 126*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, REA, *Soc.* **99**, 1268.

**Cyanursäure-tribenzylester, Tribenzylcyanurat** $C_{24}H_{21}O_3N_3$ = $N_3C_3(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Natriumbenzylat und Cyanurchlorid (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 507). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. — Geht beim Erhitzen mit Benzylbromid im Rohr auf 150° bis 200° in Tribenzylisocyanurat über.

**Trithiocyanursäure-trimethylester** $C_6H_9N_3S_3$ = $N_3C_3(S\cdot CH_3)_3$ (*S. 128*). Krystalle (aus Benzol). F: 188,5° (korr.) (GILLIS, *Chem. Weekbl.* **15** [1918], 73). Thermische Analyse des ternären Systems mit Methylrhodanid und Methylisothiocyanat: G.

### 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N_3$.

**5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_8H_7O_3N_3$ =
HO·C——N
N·NH·C·$C_6H_3(OH)_2$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-3-oxy-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}O_3N_3$ =
HO·C———N
N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_3$(OH)(O·$CH_3$) ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3), S. 85.

1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{19}H_{17}O_5N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$——N, $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Oddo, Ferrari, *G.* **45** I, 261). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 149°.

## 3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N_3$.

### Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{15}O_3N_3$.

1. ***2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin, o.o'.o''-Trioxy-kyaphenin*** $C_{21}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 129*). *B.* Beim Erhitzen von salicylsaurem Ammonium mit der halben Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd auf 225—230°, neben anderen Produkten (Cousin, Volmar, *Bl.* [4] **15**, 415). Beim Erhitzen von Salicylsäurenitril im Rohr auf 160° (C., V., *C. r.* **158**, 951; *Bl.* [4] **15**, 416). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin oder Phenol). F: 300° (Maquennescher Block). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol. Löslich in Alkalilaugen mit dunkelgelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Zink und Kalilauge auf dem Wasserbad 2.4.5-Tris-[2-oxy-phenyl]-imidazol. — Wird bei Berührung mit konz. Schwefelsäure orangerot.

[Formel: $C_6H_4\cdot OH$; N N; $HO\cdot C_6H_4\cdot$ N $\cdot C_6H_4\cdot OH$]

2. ***2.4.6-Tris-[4-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Trioxy-kyaphenin*** $C_{21}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_4\cdot OH$; N N; $HO\cdot C_6H_4\cdot$ N $\cdot C_6H_4\cdot OH$]

**2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin** $C_{24}H_{21}O_3N_3$ = $N_3C_3(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$ (*S. 129*). *B.* Bei der Oxydation von Anishydramid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 530) in Benzol mit Jod und Soda-Lösung (Bougault, Robin, *C. r.* **169**, 980; R., *A. ch.* [9] **16**, 117). Beim Behandeln von Cyanurbromid mit Anisol und Aluminiumchlorid (v. Meyer, *J. pr.* [2] **82**, 537). — Krystalle (aus Eisessig). F: 224° (R.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (v. M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure bezw. Salzsäure + Essigsäure in Anissäure (v. M.; B., R.; R.), Anisamidin und geringe Mengen 4-Oxy-benzoesäure (B., R.; R.).

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

## 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON_3$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_2H_3ON_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Oxo-1.2.3-triazolin, 1.2.3-Triazolon-(4 bezw. 5) (4(bezw. 5)-Oxy-1.2.3-triazol)*** $C_2H_3ON_3$ = $H_2C$—$CO$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $HC$=$C\cdot OH$ / $HN\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 134*). *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester mit etwas mehr als 2 Mol Kalilauge (Dimroth, *A.* **373**, 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (D.), 129° (Curtius, Bockmühl, *B.* **43**, 2444). Verpufft beim Erhitzen über offener Flamme (C., B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin (D.), Chloroform, Essigester und Pyridin (C., B.). Läßt sich in Gegenwart von Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren (C., B.). — Zerfällt in wäßr. Lösung beim Zusatz von Bromwasser unter Entwicklung von 1 Mol Stickstoff und 1 Mol Kohlenoxyd; dabei werden nahezu 4 Atome Brom auf 1 Mol 4-Oxy-1.2.3-triazol verbraucht (C., B.). Aus den Alkalisalzen erhält man beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure rotviolette Alkalisalze des 5-Nitroso-4-oxy-1.2.3-triazols (D.). Ist sehr beständig gegen Alkalien (C., B.). Einw. von wäßr. Ammoniak: C., B. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefbraune Färbung (D.). — Hydrazinsalz $N_2H_4+C_2H_3ON_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 117°; leicht löslich in warmem Alkohol (C., B.). — $KC_2H_2ON_3$. Krystalle (C., B.).

Dibenzoylderivat $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_2HON_3(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Benzoylieren von 4-Oxy-1.2.3-triazol nach SCHOTTEN-BAUMANN (DIMROTH, *A.* **373**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. — Spaltet beim Kochen mit Alkalien die Benzoylgruppen leicht ab.

**[5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure, 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)** bezw. **[5-Oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure** $C_4H_5O_3N_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{---}CO\\ N{:}N{\cdot}N{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC{=\!=}C{\cdot}OH\\ N{:}N{\cdot}N{\cdot}CH_2{\cdot}COOH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 136*). *B.* Beim Kochen von Diazoacetyl-glycin-äthylester mit 4n-Kalilauge (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 876). Beim Behandeln von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid mit Mineralsäuren (C., W.). — Hydrazinsalz $2N_2H_4 + C_4H_5O_3N_3$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion; unlöslich in sonstigen Lösungsmitteln. Zerfällt beim Schütteln mit Benzaldehyd in 2 Mol Benzaldazin und 1 Mol 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1). — Silbersalz. Amorph.

**[5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycin-hydrazid** $C_6H_{10}O_3N_6$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{---}CO\\ N{:}N{\cdot}N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht beim Erhitzen von Diazoacetyl-glycylglycinäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 485) mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2449, 2454). Das Kaliumsalz erhält man bei kurzem Kochen von Diazoacetyl-glycylglycinhydrazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 487) mit alkoh. Kalilauge (CU., CA.). — Beim Behandeln des Hydrazinsalzes oder Kaliumsalzes mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung entsteht [5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid (s. u.). — Hydrazinsalz (nicht rein erhalten). Öl. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion; schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. — Kaliumsalz. Zerfließliche Krystalle. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

**[5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid** $C_{13}H_{14}O_3N_6$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{---}CO\\ N{:}N{\cdot}N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N{:}CH{\cdot}C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrazinsalz oder Kaliumsalz des [5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycinhydrazids beim Behandeln mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2455, 2456). — Hellbraunes, amorphes Pulver. F: ca. 180° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol; löst sich in siedendem Alkohol unter Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit p-Toluoldiazoniumsulfat in kalter verdünnter Natronlauge [4-p-Toluolazo-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid (S. 64).

**1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid** $C_4H_7O_2N_5$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{---}CO\\ N{:}N{\cdot}N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Diazoacetyl-glycinhydrazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 483) mit alkoh. Kalilauge (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 866, 875). Das Hydrazinsalz erhält man in geringer Ausbeute beim Kochen von Diazoacetyl-glycinhydrazid mit Alkohol, in guter Ausbeute bei längerem Kochen von Diazoacetyl-glycinäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (C., W., *B.* **43**, 864, 873). Durch Behandeln des Kaliumsalzes in Eisessig oder des Hydrazinsalzes in wäßr. Lösung mit 10%iger Silbernitrat-Lösung gewinnt man das Silbersalz und aus diesem durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Wasser das freie 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid (C., W., *B.* **43**, 878). — Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 147°. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer löslich in warmem Alkohol, Äther und Aceton. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung. Beim Behandeln mit Mineralsäuren erhält man 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1) und Hydrazin. Versetzt man eine wäßr. Lösung von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid mit Natriumnitrit, so wird die Flüssigkeit (besonders auf Zusatz von Essigsäure) violett; beim Extrahieren der violetten Lösung mit Äther erhält man ein gelbes Öl, das mit Silbernitrat ein grünes Silbersalz liefert. Gibt mit Benzaldehyd in wäßr. Lösung 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-benzalhydrazid. — $C_4H_7O_2N_5 + HCl$. Amorphes Pulver. F: 174° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_4H_7O_2N_5$. Rötliche Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion, unlöslich in heißem Alkohol, Äther und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reduziert Silbernitrat beim Erwärmen. — $KC_4H_6O_2N_5$. Nadeln. F: ca. 245° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion, unlöslich in Alkohol und Äther. — Silbersalz $AgC_4H_6O_2N_5$(?). Farblos. Amorph. Wird am Licht hellrot.

Färbt sich von 150° an dunkel und verpufft, ohne zu schmelzen, bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Salpetersäure. Schwärzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Zersetzt sich in ammoniakalischer Lösung langsam in der Kälte.

**1.2.3 - Triazolon - (5) - essigsäure - (1) - isopropylidenhydrazid** $C_7H_{11}O_2N_5$ =
$H_2C$——CO
N:N·N·$CH_2$·CO·NH·N:$C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufkochen von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid mit Aceton + wenig Wasser (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 879). — Krystalle. F: 155—160°. Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in warmem Äther und Aceton. — Beim Aufkochen mit Alkohol erhält man 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid.

**1.2.3 - Triazolon - (5) - essigsäure - (1) - benzalhydrazid** $C_{11}H_{11}O_2N_5$ =
$H_2C$——CO
N:N·N·$CH_2$·CO·NH·N:CH·$C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf 1.2.3.-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-hydrazid oder sein Hydrazinsalz in wäßr. Lösung oder auf das Kaliumsalz in Essigsäure (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 874, 875, 879). — Amorphes Pulver. F: ca. 190° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther selbst in der Wärme. — Liefert beim Behandeln mit p-Toluoldiazoniumsulfat in kalter verdünnter Natronlauge 4-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-benzalhydrazid (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2457).

2. ***3 (bezw. 5)-Oxo-1.2.4-triazolin, 1.2.4-Triazolon-(3 bezw. 5)*** $C_2H_3ON_3$ =
HC═══N bezw. HC——NH
HN·NH·CO N·NH·CO.

**1.2.4 - Triazolon - (3) - imid** bezw. **3 - Amino - 1.2.4 - triazol** $C_2H_4N_4$ =
HC═══N bezw. HC══N
HN·NH·C:NH HN·N:C·$NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 137)*. Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit oder Äthylnitrit in kalter verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure stabile Diazoniumsalze, welche mit β-Naphthol oder β-Naphthylamin kuppeln und auf Zusatz von Goldchlorid eine Verbindung $C_2HN_5 + AuCl_3$ [gelbe Krystalle; schwer löslich] liefern (CHATTAWAY, MORGAN, BAYLY, SIDGWICK, REILLY, CALDWELL, *Chem. N.* **112**, 154; M., R., *Soc.* **109**, 155, 159). Nach GAITER (*G.* **45** I, 459) erhält man beim Behandeln mit salpetriger Säure unter nicht näher beschriebenen Bedingungen eine Verbindung $C_2H_3ON_5$ (s. u.).

Verbindung $C_2H_3ON_5$. *B.* Beim Behandeln von 1.2.4-Triazolon-(3)-imid mit salpetriger Säure (GAITER, *G.* **45** I, 459). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf bromwasserstoffsaures 4-Amino-1.2.4-triazolon-(3)-imid (S. 39) (G.). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 170° bis 220°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Zeigt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion. Gibt mit Silbernitrat in wäßr. Lösung einen gelben, in warmer Salpetersäure und in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

**1 - Benzyl - 1.2.4 - triazolon - (3)** bezw. **1-Benzyl-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_9H_9ON_3$ =
HC═══N bezw. HC══N
$C_6H_5$·$CH_2$·N·NH·CO $C_6H_5$·$CH_2$·N·N:C·OH. *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebenem 1-Benzyl-1-formyl-semicarbazid mit Barytwasser (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 38). — Blättchen. F: 147—148°. Schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Benzin. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

**1 - α - Phenäthyl - 1.2.4 - triazolon - (3)** bezw. **1 - α - Phenäthyl - 3 - oxy - 1.2.4 - triazol** $C_{10}H_{11}ON_3$ =
HC═══N bezw. HC══N
$C_6H_5$·$CH(CH_3)$·N·NH·CO $C_6H_5$·$CH(CH_3)$·N·N:C·OH. *B.* Beim Kochen von 1-α-Phenäthyl-1-formyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 171) mit Barytwasser (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 34). — Prismen (aus Wasser). F: 140°.

**1 - Benzhydryl - 1.2.4 - triazolon - (3)** bezw. **1 - Benzhydryl - 3 - oxy - 1.2.4 - triazol** $C_{15}H_{13}ON_3$ =
HC═══N bezw. HC══N
$(C_6H_5)_2$CH·N·NH·CO $(C_6H_5)_2$CH·N·N:C·OH. *B.* Beim Kochen von 1-Benzhydryl-1-formyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 183) mit verd. Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**1-[2-Oxy-benzyl]-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-[2-Oxy-benzyl]-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix} HC=\!=N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC=\!=N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Oxy-benzyl]-1-formyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 192) mit verd. Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 37). — Blättchen (aus Wasser). F: 211° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Pyridin und Alkohol. Löst sich leicht in Säuren und Alkalien.

**1-Piperonyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Piperonyl-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{matrix} HC=\!=N \\ H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC=\!=N \\ H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Formyl-1-piperonyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 799) mit 30%iger Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 33). — Tafeln (aus Alkohol + etwas Ameisensäure). F: 246—247°.

**4-Amino-1.2.4-triazolon-(3)-imid** $C_2H_5N_5 = \begin{matrix} HC=\!=N\cdot NH_2 \\ N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem N.N'-Diamino-guanidin (Ergw. Bd. III/IV, S. 57) mit Ameisensäure auf dem Wasserbad; die freie Base erhält man aus dem Hydrobromid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd (GAITER, *G.* **45** I, 457). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — Gibt mit Silbernitrat-Lösung einen voluminösen, in kaltem Ammoniak und in kalter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Das Hydrobromid liefert bei der Einw. von Kaliumnitrit in wäßr. Lösung eine Verbindung $C_2H_3ON_5$ (S. 38). Beim Behandeln des Hydrobromids mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Bromwasserstoffsäure erhält man 4-Benzalamino-1.2.4-triazolon-(3)-imid (s. u.). — $C_2H_5N_5 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 216—218°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — $C_2H_5N_5 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 194° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Pikrat $C_2H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

**4-Benzalamino-1.2.4-triazolon-(3)-imid** $C_9H_9N_5 = \begin{matrix} HC=\!=N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von bromwasserstoffsaurem 4-Amino-1.2.4-triazolon-(3)-imid mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Bromwasserstoffsäure (GAITER, *G.* **45** I, 458). — Gelbliche Blättchen. F: 235—236°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, sehr schwer in Alkalien. — Gibt mit Silbernitrat einen gelben, voluminösen Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist.

## 2. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3) $C_3H_5ON_3 = \begin{matrix} OC-NH \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC-N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

**3-Methyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid** bezw. **5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_3H_6N_4 = \begin{matrix} HN:C-NH \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C=\!=N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 145)*. Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit oder Äthylnitrit in Gegenwart von kalter verdünnter Salzsäure oder alkoh. Salzsäure ein unbeständiges Diazoniumchlorid, das leicht unter Bildung von 5-Chlor-3-methyl-1.2.4-triazol (Hptw. Bd. XXVI, S. 25) zerfällt; in Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure erhält man stabile Diazoniumsalze, die auf Zusatz von Goldchlorid-Lösung eine schwer lösliche Verbindung $C_3H_3N_5 + AuCl_3 + H_2O$ [hellgelbe Prismen; explodiert bei raschem Erhitzen gegen 100°] und beim Eindunsten über KOH ein stabiles Isodiazohydroxyd [Nadeln mit $1C_2H_6O$(?) aus Alkohol; zersetzt sich bei 120°; leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol] geben (CHATTAWAY, MORGAN, BAYLY, SIDGWICK, REILLY, CALDWELL, *Chem. N.* **112**, 154; M., R., *Soc.* **109**, 155, 157). Kondensiert sich mit Acetylaceton in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin zu 2.5.7-Trimethyl-1.3.4-triaza-indolizin (Syst. No. 4021) (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 377). Gibt beim Kochen mit Acetessigester in Eisessig 7-Oxo-2.5-dimethyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin (Syst. No. 4117) (BÜ., H.).

**1-Benzyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Benzyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} OC-N \\ HN\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C-N \\ N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzyl-1-acetyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 169) mit Barytwasser

(RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 37). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

**1-α-Phenäthyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-α-Phenäthyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} OC & — & N \\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot C_6H_5] & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N \\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot C_6H_5] & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-α-Phenäthyl-1-acetyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 171) mit Barytwasser (RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 33). — Prismen (aus Benzol). F: 146—147°.

**1-Benzhydryl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Benzhydryl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{15}ON_3 = \begin{matrix} OC & — & N \\ HN\cdot N[CH(C_6H_5)_2] & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N \\ N\cdot N[CH(C_6H_5)_2] & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzhydryl-1-acetyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 183) mit verd. Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 35). — Prismen (aus Alkohol).

**1-[2-Oxy-benzyl]-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-[2-Oxy-benzyl]-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} OC & — & N \\ HN\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N \\ N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Oxy-benzyl]-1-acetyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 192) mit verd. Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 37). — Krystalle (aus Wasser). F: 192°. Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Löslich in Alkalien und in Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

**1-Piperonyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Piperonyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{11}O_3N_3 = \begin{matrix} OC & — & N \\ HN\cdot N\left(CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\right) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N \\ N\cdot N\left(CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\right) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-1-piperonyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 799) mit 30%iger Natronlauge (RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 32). — Krystalle (aus Wasser). F: 190°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Leicht löslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

**4-Amino-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid** $C_3H_7N_5 = \begin{matrix} HN:C & — & N\cdot NH_2 \\ HN\cdot N & : & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erhitzen von salpetersaurem N.N'-Diamino-guanidin mit Essigsäure in Gegenwart von wenig konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad; beim Behandeln des Nitrats mit Barytwasser erhält man die freie Base (GAITER, *G.* 45 I, 460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Gibt mit Silbernitrat-Lösung einen gelben Niederschlag. — $C_3H_7N_5 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_3H_7N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_3H_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 189° (Zers.). Löslich in warmem Wasser und Alkohol.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON_3$.

**4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-acetyl-1.2.3-triazol** $C_5H_7ON_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N & : & N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ N & :N\cdot & NH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf das Anhydrid des Diazoacetylacetons (Ergw. Bd. I, S. 414) (WOLFF, *A.* 394, 57). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Sehr leicht löslich in Soda-Lösung.

**1-Oxy-5-methyl-4-acetyl-1.2.3-triazol-oxim, 5-Methyl-4-acetyl-azimidol-oxim** $C_5H_8O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ / $N:N \cdot N \cdot OH$ (*S. 155*). Vgl. das Dioxim des Diacetyldiazomethans, Ergw. Bd. I, S. 414.

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON_3$.

**5(bezw. 6)-Oxo-4.7-dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol** $C_8H_{11}ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. $OC \langle CH(CH_3) \rangle C-N \rangle N$; $H_2C \langle CH(CH_3) \rangle C-NH$  II. $OC \langle CCl(CH_3) \rangle C-N \rangle N$; $Cl_2C \langle CCl(CH_3) \rangle C-NH$

**4.6.6.7 - Tetrachlor - 5 - oxo - 4.7 - dimethyl - 4.5.6.7 - tetrahydro - benztriazol** $C_8H_7ON_3Cl_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Sättigen einer wassergekühlten Suspension von 1 Tl. salzsaurem 5-Amino-4.7-dimethyl-benztriazol (S. 103) in 10 Tln. Eisessig + 1 Tl. konz. Salzsäure mit Chlor (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 382). — Krystalle (aus Benzol + Benzin), Nadeln (aus Eisessig + Salzsäure). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung. — Liefert bei schwachem Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 6-Chlor-5-oxy-4.7-dimethyl-benztriazol (S. 30).

## 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

**1. 5(bezw. 6)-Oxo-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol** $C_6H_5ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.

III. $OC \langle CH_2 \rangle C-N \rangle N$; $HC \langle CH \rangle C-NH$  IV. $OC \langle CH_2 \rangle C=N \rangle NH$; $HC \langle CH \rangle C=N$  V. $OC \langle CCl_2 \rangle C-N \rangle N$; $HC \langle CH \rangle C-N(C_6H_5)$

**1-Phenyl-4.4-dichlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol** $C_{12}H_7ON_3Cl_2$, Formel V. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von 1-Phenyl-5-oxy-benztriazol in Essigsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 360). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 128°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Gibt in Alkalien zuerst eine grüne Färbung und löst sich dann mit gelbbrauner Farbe. — Lagert sich beim Erhitzen oberhalb 100° langsam, bei höherer Temperatur schneller in ein nicht näher beschriebenes Isomeres(?) (F: 187°) um.

**2-Phenyl-4.4-dichlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol** $C_{12}H_7ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 328). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol. Gibt mit Natronlauge einen grünen, flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Säuren rot wird.

$OC \langle CCl_2 \rangle C-N \rangle N \cdot C_6H_5$; $HC \langle CH \rangle C=N$

**1-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol** $C_{12}H_7O_3N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-brom-5-oxy-benztriazol in Chloroform mit Salpetersäure (D: 1,52) (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 362). — Nicht rein erhalten. Gelbe Prismen (aus Chloroform + Benzin). Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Zersetzt sich schon unterhalb 100° unter Entwicklung von Stickoxyden. Geht beim Kochen mit Benzol in 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) über.

$OC \langle CBr(NO_2) \rangle C-N \rangle N$; $HC \langle CH \rangle C-N(C_6H_5)$

**2-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol** $C_{12}H_7O_3N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Salpetersäure (D: 1,52) in eine kalte Lösung von 2-Phenyl-4-brom-5-oxy-benztriazol in Chloroform (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 329). — Nicht rein erhalten. Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: ca. 150°. Leicht zersetzlich. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol. — Liefert beim Kochen in Benzol 2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5). Beim Behandeln mit Natriumcarbonat in wäßr. Aceton und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure erhält man 2-Phenyl-4-nitro-5-oxy-benztriazol.

$OC \langle CBr(NO_2) \rangle C-N \rangle N \cdot C_6H_5$; $HC \langle CH \rangle C=N$

**2. 3-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_7ON_3$, Formel I.

**3-Imino-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin]** bezw. **3-Amino-1.2-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_8N_4$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 3-Imino-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (ARNDT, *B.* **46**,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot NH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot C{:}NH\\ NH\cdot NH\end{matrix}$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\cdot NH_2\\ NH\cdot NH\end{matrix}$

3524, 3527) oder 3-Imino-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd (A., ROSENAU, *B.* **50**, 1251, 1253) mit Zinn und konz. Salzsäure; man isoliert zweckmäßig das Nitrat und behandelt dieses mit Soda-Lösung (A.). — Blättchen (aus Alkohol). — Oxydiert sich leicht an der Luft, schneller in alkal. Kaliumferricyanid-Lösung zu 3-Imino-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]. Reduziert eine neutrale oder schwach saure Silbernitrat-Lösung bereits in der Kälte. — $C_7H_8N_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 195—197° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_8H_9ON_3$.

1. ***5(bezw. 6)-Oxo-4.7-dimethyl-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol*** $C_8H_9ON_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 5(bezw. 6)-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol, S. 30.

**4(bezw. 7)-Chlor-5(bezw. 6)-oxo-4.7-dimethyl-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol** $C_8H_8ON_3Cl$, Formel V, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge

IV. $\begin{matrix}OC\cdot CH(CH_3)\cdot C—N\\ HC{=}C(CH_3)\cdot C—NH\end{matrix}\!\!>N$ V. $\begin{matrix}OC\cdot CCl(CH_3)\cdot C—N\\ HC{=}C(CH_3)\cdot C—NH\end{matrix}\!\!>N$

Chlor in eine gekühlte Lösung von 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol in Essigsäure (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 381). — Hellgelbe Prismen. F: 170° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Löst sich in Alkalilauge unter Braunfärbung. — Macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür erhält man 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol.

**4(bezw. 7)-Nitro-5(bezw. 6)-oxo-4.7-dimethyl-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol** $C_8H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol zuerst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 379). — Prismen (aus Benzol). Sintert bei 130° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 138° unter Entwicklung von nitrosen Gasen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, löslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Benzin. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak; die alkal. Lösung wird bei längerem Aufbewahren rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure oder besser mit Zink und Salzsäure 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol. Beim Kochen mit Eisessig erhält man 4-Oxy-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5-dihydro-benztriazol.

$\begin{matrix}OC\cdot C(NO_2)(CH_3)\cdot C—N\\ HC{=}C(CH_3)\cdot C—NH\end{matrix}\!\!>N$

2. ***Lactam der β-[5-Amino-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-crotonsäure***

$C_8H_9ON_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot C(CH_3){:}CH\\ HC{=}C—NH—CO\end{matrix}$.

**Verbindung** $C_8H_{10}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot C(CH_3){:}CH\\ HC{=}C—NH—C{:}NH\end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 232.

## 4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{15}ON_3$.

1. ***5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-hexahydro-1.2.4-triazin*** $C_{11}H_{15}ON_3 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot NH\\ CO—C(CH_3)_2\end{matrix}>NH$.

**5-Oxo-6.6-dimethyl-1.3-diphenyl-hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{19}ON_3 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot NH\\ CO—C(CH_3)_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$. Vgl. α-[β-Benzal-α-phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid, Ergw. Bd. XV/XVI, S. 79.

2. *3-Oxo-3.4-dihydro-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)]* bezw. *3-Oxy-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)]*, „Camphanoxytriazin" $C_{11}H_{15}ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von β-[d-Campher]-chinon-semicarbazon-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 330) mit 10%iger Natronlauge (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2164, 2173, 2176). Beim Kochen von 3-Thion-3.4-dihydro-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)] (s. u.) mit ammoniakalischer Silber-Lösung (F., Z., *Soc.* **99**, 489). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 166° bis 167° (F., Z., *Soc.* **97**, 2176). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in warmem Wasser, unlöslich in Petroläther (F., Z., *Soc.* **97**, 2176). $[\alpha]_D$: +22,6° (Chloroform; c = 1) (F., Z., *Soc.* **97**, 2177). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (F., Z., *Soc.* **97**, 2177).

```
     H2C—C(CH3)—C—NH—CO            H2C—C(CH3)—C—N=C·OH
I.   |   C(CH3)2 ||     |     II.  |   C(CH3)2 ||    |
     H2C—CH——————C—N=N             H2C—CH——————C—N=N
```

Acetylderivat $C_{13}H_{17}O_2N_3 = C_{11}H_{14}ON_3(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)] mit Essigsäureanhydrid (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2177). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther), Nadeln (aus Essigester). F: 168—169°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Methanol, schwerer in Alkohol und Essigester. $[\alpha]_D$: +42,2° (Chloroform; c = 1).

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{14}ON_3(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 3-Oxy-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)] in Pyridin-Lösung (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2177). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 193—194°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Methanol, Alkohol, Benzol und Essigester, sehr schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +7,7° (Chloroform; c = 1,4).

**3-Thion-3.4-dihydro-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)]** bezw. **3-Mercapto-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)]**, „Camphanthiotriazin" $C_{11}H_{15}N_3S$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Schmelzen von [d-Campher]-chinon-thiosemicarbazon-(3) (F: 174°) oder besser beim Lösen des aus Campherchinon und Thiosemicarbazid in heißer Essigsäure erhaltenen Reaktionsgemisches in Alkalilauge (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **99**, 489). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Äther und heißem Alkohol, schwer in Wasser und heißem Petroläther. $[\alpha]_D$: —73,3° (Chloroform; c = 1). Löst sich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Kochen mit ammoniakalischer Silber-Lösung 3-Oxy-[bornyleno-2'.3':5.6-(1.2.4-triazin)] (s. o.).

```
      H2C—C(CH3)—C—NH—CS            H2C—C(CH3)—C—N=C·SH
III.  |   C(CH3)2 ||     |     IV.  |   C(CH3)2 ||    |
      H2C—CH——————C—N=N             H2C—CH——————C—N=N
```

## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1. **3-Oxo-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** bezw. **3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_5ON_3$, Formel V bezw. VI bezw. VII. *B.* Aus 3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (s. u.) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure; die Lösung des Zinndoppelsalzes in Natronlauge scheidet beim Ansäuern unter gleichzeitiger Luftoxydation Oxybenzotriazin ab (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1254). Aus 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 44) beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (A., R.). — Gelblichbraune Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen.

```
V.  C6H4<N=·CO / ·N=·NH      VI.  C6H4<NH·CO / ·N=N      VII.  C6H4<N=C·OH / ·N=N
```

**3-Oxo-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** bezw. **3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** $C_7H_5O_2N_3 = C_6H_4\langle{N\text{——}CO \atop N(:O)\cdot NH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-phenylharnstoff mit starker Kalilauge (ARNDT, *B.* **46**, 3529). Aus 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (S. 44) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (A., *B.* **46**, 3526). — Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 219° (Zers.) (A.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, unlöslich in Säuren (A.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure und Ansäuern der alkal. Lösung des erhaltenen Zinndoppelsalzes unter gleichzeitiger Luftoxydation 3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.) (A., ROSENAU, *B.* **50**, 1254).

**3-Imino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** bezw. **3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_6N_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot C:NH\\ |\\ N\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-1.2-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 42) in alkal. Lösung durch Oxydation mit Luft, besser mit Kaliumferricyanid (ARNDT, *B.* **46**, 3528). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (A.). Sublimiert unzersetzt (A.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther; leicht löslich in verd. Säuren (A.). — Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig entsteht 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd (s. u.) (A., ROSENAU, *B.* **50**, 1252). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung 3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 43), in salzsaurer Lösung in Gegenwart von etwas Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid 3-Chlor-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 15), in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kaliumbromid 3-Brom-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 15) (A., R.). Ist gegen siedende Alkalilauge beständig (A., R.).

**3-Phenylimino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** bezw. **3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot C:N\cdot C_6H_5\\ |\\ N\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (s. u.) durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation an der Luft in Gegenwart von Alkalilauge (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1259). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig 3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd (s. u.).

**3-Imino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** bezw. **3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** $C_7H_6ON_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{——}C:NH\\ |\\ N(:O)\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-phenylguanidin mit verd. Natronlauge (ARNDT, *B.* **46**, 3526). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 269° (A.). — Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (A.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in heißer Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen (A.). Löst sich in Hypobromit-Lösung mit roter Farbe (A.). — Wird durch Zinn und konz. Salzsäure zu 3-Amino-1.2-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] reduziert (A.). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure 3-Oxy-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (S. 43) (A.). Ist gegen siedende Alkalilauge beständig (A., ROSENAU, *B.* **50**, 1252). — $AgC_7H_5ON_4$. Roter Niederschlag. Wird durch Ammoniak und durch Säuren zerlegt (A.).

**3-Imino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd** bezw. **3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd** $C_7H_6ON_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot C:NH\\ |\\ N\cdot NH(:O)\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.) beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1252). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in Alkohol. Unlöslich in verd., schwer löslich in konz. Säuren. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-1.2-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 42). Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Natronlauge.

**3-Phenylimino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** bezw. **3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** $C_{13}H_{10}ON_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{——}C:N\cdot C_6H_5\\ |\\ N(:O)\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-guanidin beim Kochen mit Natronlauge (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1259). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in verd. Säuren, schwer löslich in konz. Salzsäure. — Liefert durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation des Reaktionsprodukts an der Luft in Gegenwart von Alkalilauge 3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.).

**3-Phenylimino-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd** bezw. **3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin]-2-oxyd** $C_{13}H_{10}ON_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot C:N\cdot C_6H_5\\ |\\ N\cdot NH(:O)\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Anilino-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.) beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1259). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 163°.

**3-Thion-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** bezw. **3-Mercapto-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_7H_5N_3S = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot CS\\ |\\ N\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Mercapto-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd (S. 45) beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. Natronlauge

unter Kühlung (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1257). — Gelbliches Pulver. F: 208—209°. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe.

**3-Thion-2.3(bezw. 3.4)-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** bezw. **3-Mercapto-[benzo-1.2.4-triazin]-1-oxyd** $C_7H_5ON_3S = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup N \text{——} CS \\ \diagdown N(:O)\cdot NH\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Nitro-phenylthioharnstoff bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1256). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit tiefroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in wenig kaltem Ammoniak {Bis-[benzo-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid}-1.1'-dioxyd (S. 31). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. Natronlauge unter Kühlung 3-Mercapto-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 44).

## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_7ON_3$.

1. ***5(bezw. 4)-Oxo-4(bezw. 5)-phenyl-1.2.3-triazolin, 4(bezw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5 bezw. 4)*** $C_8H_7ON_3 = \begin{array}{l}OC \text{——} CH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

**4-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil** bezw. **5-Anilino-4-phenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C \text{——} CH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 167)*. Über die Geschwindigkeit der Umlagerung in 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol (s. u.) in Äther, Alkohol und Benzol und Bestimmung des sich hierbei einstellenden Gleichgewichts vgl. DIMROTH, *A.* 377, 162.

**1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid** bezw. **5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{array}{l}HN:C \text{——} CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 167)*. Schwer löslich in Äther (DIMROTH, *A.* 377, 163). — Über die Geschwindigkeit der Umlagerung in 4-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil in Alkohol, Äther und Benzol und Bestimmung des sich hierbei einstellenden Gleichgewichts vgl. D.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_8H_7ON_3 = \begin{array}{l}OC \text{——} NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC \text{——} N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

**3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-imid** oder **5(bezw. 3)-Amino-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_8N_4 = \begin{array}{l}HN:C \text{——} NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HN:C \text{——} N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2N\cdot C \text{=} N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Benzamino-3-phenyl-1.2.4-triazol (s. u.) beim Kochen mit starker Kalilauge (BENACK, Dissert. [München 1896], S. 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Methanol und Aceton, sehr schwer in siedendem Äther, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Ammoniak und Kalilauge. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Ist gegen Salzsäure und Schwefelsäure beim Erhitzen auf 200—250° und gegen siedende Kalilauge beständig. — $C_8H_8N_4 + HCl$. F: 252°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_8N_4 + H_2SO_4$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $C_8H_8N_4 + HNO_3$. F: 208°. Schwer löslich. — $AgC_8H_7N_4$. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in verd. Salpetersäure, sehr schwer in siedendem Ammoniak. — $2C_8H_8N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. — Pikrat $C_8H_8N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

**3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-benzimid** oder **5(bezw. 3)-Benzamino-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{12}ON_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot N:C \text{——} NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot N:C \text{——} N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ oder $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Aminoguanidin beim Behandeln mit überschüssigem Benzoylchlorid in Kalilauge unter Eiskühlung (BENACK, Dissert. [München 1896], S. 19). — Krystalle (aus Benzol). F: 230° bis 231°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in siedender Essigsäure, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

**5 (bezw. 3)-Nitrosimino-3 (bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazolin oder 5 (bezw. 3)-Diazo-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_7ON_5$ = $ON\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw.
$ON\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ oder $HO\cdot(N:)N\cdot C$===$N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-3-phenyl-1.2.4-triazol bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (MANCHOT, *B.* 43, 1313). — Explodiert in trocknem Zustand ziemlich heftig beim Erhitzen, Verreiben, bei Schlag oder beim Eintragen in starke Jodwasserstoffsäure. Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Eiskühlung 5-Hydrazino-3-phenyl-1.2.4-triazol (s. u.). Gibt beim Eintragen in Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) bei 0° 5-Brom-3-phenyl-1.2.4-triazol (S. 16). Setzt aus kalter angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit.

**3 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-hydrazon oder 5 (bezw. 3)-Hydrazino-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_9N_5$ = $H_2N\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw.
$H_2N\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ oder $H_2N\cdot NH\cdot C$===$N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 5-Diazo-3-phenyl-1.2.4-triazol (s. o.) beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Eiskühlung (MANCHOT, *B.* 43, 1316). — $C_8H_9N_5 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther beim Einleiten von Chlorwasserstoff). F: 198°.

**3 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-benzalhydrazon** $C_{15}H_{13}N_5$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Hydrazinoformen. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-hydrazon und Benzaldehyd in Alkohol (MANCHOT, *B.* 43, 1316). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 233°.

**3 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-[α-phenäthylidenhydrazon]** $C_{16}H_{15}N_5$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Hydrazinoformen. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-hydrazon und Acetophenon in Alkohol (MANCHOT, *B.* 43, 1316). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 255°.

**3 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-salicylalhydrazon** $C_{15}H_{13}ON_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Hydrazinoformen. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-hydrazon und Salicylaldehyd in Alkohol (MANCHOT, *B.* 43, 1316). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 269°.

**3 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-anisalhydrazon** $C_{16}H_{15}ON_5$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C$——$NH$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C$———$N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Hydrazinoformen. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-hydrazon und Anisaldehyd in Alkohol (MANCHOT, *B.* 43, 1316). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 195°.

**1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. 3-Oxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $OC$————$N$ / $HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw $HO\cdot C$————$N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$ (*S. 169*). *B.* Aus Diphenylcarbazid und Benzaldehyd in heißem Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* 45 I, 247). — Nadeln (aus Essigester). F: 288°. Löslich in heißem Essigester, schwer löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure. — Gibt mit Eisenchlorid die Enolreaktion. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — $C_{14}H_{11}ON_3 + 2HCl$. Gelbliches Krystallpulver. Zersetzt sich gegen 200°.

**3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. 5-Oxy-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $OC$——$N\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C$——$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Semicarbazino-benzal]-anilin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 201) beim Erhitzen auf 200° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 89, 321). Aus 4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid beim Erhitzen mit Ferrichlorid in Alkohol auf 130° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1333). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 254° bis 256° (BU., SCH.), 260° (BAI., MCPH.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther (BU., SCH.). — Kaliumsalz. Nadeln. Schwer löslich (BAI., MCPH.).

**1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{20}H_{15}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ (*S. 171*). *B.* Aus 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (s. u.) beim Erhitzen mit überschüssigem Quecksilberoxyd in Benzol auf 140° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224° (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3011). Löslich in Eisessig (B., R.).

**1-Benzyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)** bezw. **1-Benzyl-5-oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—NH\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC—N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C{=}N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus Benzaldehyd-[2-benzyl-semicarbazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 168) beim Erhitzen mit Ferrichlorid in Alkohol auf 125—135° (BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* **39**, 290). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 228°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Essigester. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak.

**5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-essigsäure-(1)** bezw. **[3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-essigsäure** $C_{10}H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus 1-Benzoyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (Ergw. Bd. IX, S. 134) beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1763). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 256°. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot C_2HON_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-essigsäure-(1) beim Kochen mit 6%iger alkoholischer Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1763). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145°.

**1-Phenyl-5-[2-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[2-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array}$. *B.* Aus Diphenylcarbazid beim Kochen mit 2-Nitro-benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 256). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 243—244°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure; löst sich in Alkalilaugen mit gelber Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid die Enolreaktion. — Hydrochlorid. Prismen.

**1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array}$ (*S. 173*). *B.* Aus Diphenylcarbazid beim Kochen mit 3-Nitrobenzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 257). — Farblose Tafeln (aus Benzol). F: 276—277°. Löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure. — Gibt mit Eisenchlorid die Enolreaktion.

**1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{20}H_{15}N_3S$ = $\begin{array}{l}SC—N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ (*S. 174*). *B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid beim Behandeln mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid in siedendem Benzol (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 313, 323). {Bei der Oxydation von 2.4-Diphenyl-1-benzal-thiosemicarbazid .... (B., HOLZMANN, *B.* **34**, 332}; vgl. B., SCH., *J. pr.* [2] **89**, 323). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Quecksilberoxyd in Benzol auf 140° 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (s. o.) (B., SCH.).

3. ***5 (bezw. 6)-Acetyl-benztriazol*** $C_8H_7ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>N$ II. $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3<{}^{N}_{N(C_6H_5)}>N$

**1-Phenyl-5-acetyl-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_3$, Formel II. *B.* Aus 3-Amino-4-anilino-acetophenon bei der Einw. von salpetriger Säure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2237). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 199—200°. Läßt sich in kleinen Mengen unter vermindertem Druck (12 mm) unverändert destillieren.

Oxim $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-5-acetyl-benztriazol beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2237). — Nadeln (aus Aceton). F: 222°.

$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>N$

Verbindung $C_{14}H_{11}ON_4Cl$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Phenyl-5-acetyl-benztriazols durch Einw. von Phosphorpentachlorid (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2238). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 265—267°.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_9H_9ON_3$.

1. ***3-Oxo-6-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin*** $C_9H_9ON_3$ = $HN<^{CO\text{——}NH}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)}>N$.

**3-Oxo-4.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3-Oxy-4.6-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5\cdot N<^{CO\text{——}NH}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)}>N$ bezw. $C_6H_5\cdot N<^{C(OH)\text{=}N}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)}>N$. *B.* Aus ω-Anilino-acetophenon-semicarbazon beim Erhitzen auf 200° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 432). — Blättchen (aus Alkohol). F: 181° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in wäßriger und alkoholischer Natronlauge.

**4-p-Tolyl-3-oxo-6-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **4-p-Tolyl-3-oxy-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin** $C_{16}H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<^{CO\text{——}NH}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)}>N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<^{C(OH)\text{=}N}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)}>N$. *B.* Aus ω-p-Toluidino-acetophenon-semicarbazon beim Erhitzen auf 205° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 442). — Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Chloroform in Tafeln, die an der Luft schnell verwittern. F: 208°. Kaum löslich in Äther, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-p-tolyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-p-Tolyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_9H_9ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}N\\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$

**1-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-p-tolyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{———}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus Diphenylcarbazid beim Kochen mit p-Toluylaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275—276°. Sehr schwer löslich in Benzol und Petroläther, schwer in Essigester, Alkohol und siedendem Wasser. Löslich in Alkalilaugen, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 1-Phenyl-3-acetoxy-5-p-tolyl-1.2.4-triazol (S. 31). — Gibt mit Eisenchlorid die Enolreaktion. — $C_{15}H_{13}ON_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle. F: 275°. — $C_{15}H_{13}ON_3 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Sintert beim Erwärmen im Capillarrohr bei 83° und ist bei 133° geschmolzen.

3. ***5(bezw. 6)-Acetonyl-benztriazol*** $C_9H_9ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>N$ II. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{=N}_{=N}>NH$

**Phenylhydrazon des 2-Phenyl-6-nitro-5-acetonyl-benztriazols** $C_{21}H_{18}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylaceton beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 99). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren ziemlich rasch.

$CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot (O_2N\cdot)C_6H_2<^{=N}_{=N}>N\cdot C_6H_5$

## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON_3$.

**5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Styryl-1.2.4-triazolon-(5bezw.3)** $C_{10}H_9ON_3$ = $\frac{OC\text{——}NH}{HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-styryl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{13}ON_3$ = $\frac{OC\text{————}N}{HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$ bezw. $\frac{HO\cdot C\text{————}N}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$ *(S. 179)*. *B.* Aus Diphenylcarbazid beim Kochen mit Zimtaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* 45 I, 258). — Blätter (aus Alkohol). F: 286°. Löst sich in Alkohol mit grüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1-Phenyl-3-acetoxy-5-styryl-1.2.4-triazol (S. 32).

## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$.

1. **5-Oxo-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** bezw. **5-Oxy-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{10}H_7ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen („Pyrazoimidoisocumarazon, Oxypyrazochinazolin"). *B.* Aus „Pyrazoisocumarazon" (s. Formel III; Syst. No. 4550) beim Erhitzen mit

I. OC·NH·C=CH·CH=N·N (C₆H₄)   II. HO·C:N·C=CH·CH=N·N (C₆H₄)   III. OC·O·C=CH·CH=N·N (C₆H₄)

konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 120° (MICHAELIS, *A.* 373, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 110° 5-Chlor-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 20).

2. **5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** bezw. **5-Oxy-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{11}H_9ON_3$, Formel IV bezw. V, bezw. weitere desmotrope Formen („Methyl-imidopyrazoisocumarazon, Oxy-methyl-pyrazochinazolin"). *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (s. Formel VI; Syst. No. 4550) beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130° (MICHAELIS, *A.* 373, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275—276°. Ist unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit Chlorkalk 4-Chlor-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 50). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid auf 130° 5-Chlor-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 20). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid entsteht 3.5-Dichlor-2-methyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 20). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 180° bildet sich 4-Amino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 50). — $AgC_{11}H_8ON_3$. Nadeln.

IV. OC·NH·C=CH·C(CH₃)=N·N (C₆H₄)   V. HO·C:N·C=CH·C(CH₃)=N·N (C₆H₄)   VI. OC·O·C=CH·C(CH₃)=N·N (C₆H₄)

**4-Äthyl-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Methyl-äthylimidopyrazoisocumarazon") $C_{13}H_{13}ON_3$ = $\frac{OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C:CH}{C_6H_4\text{———}N\text{—}N}$ > $C\cdot CH_3$. *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4550) beim Erhitzen mit Äthylamin in alkoh. Lösung auf 110—120° (MICHAELIS, *A.* 373, 162). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Löslich in heißen verdünnten Säuren, unlöslich in wäßr. Alkalilaugen.

**4-Phenyl-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Methylanilidopyrazoisocumarazon") $C_{17}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4550) beim Kochen mit Anilin (MICHAELIS, *A.* **373**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Ist unzersetzt sublimierbar. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin.

**4-Chlor-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{11}H_8ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(Cl)\cdot C:CH\\ C_6H_4 —— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (s. o.) beim Erwärmen mit Chlorkalk in schwach alkalischer Lösung (MICHAELIS, *A.* **373**, 159). — Rote Nadeln. F: 230°. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig das Ausgangsmaterial zurück.

**4-Amino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Methylhydrazidopyrazoisocumarazon") $C_{11}H_{10}ON_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(NH_2)\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4550) oder aus 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 49) beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 180° (MICHAELIS, *A.* **373**, 164). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd 4-Benzalamino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (s. u.); reagiert analog mit Benzophenon.

**4-Anilino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Methylphenylhydrazidopyrazoisocumarazon") $C_{17}H_{14}ON_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4550) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in wenig Eisessig im Rohr auf 110° (MICHAELIS, *A.* **373**, 164). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Alkalilaugen.

**4-Benzalamino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{18}H_{14}ON_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (s. o.) beim Erhitzen mit Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **373**, 165). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

**4-Diphenylmethylenamino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{24}H_{18}ON_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N[N:C(C_6H_5)_2]\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin beim Erhitzen mit Benzophenon auf 170° (MICHAELIS, *A.* **373**, 165). — Nadeln (aus Alkohol). F: 257°.

**4-Ureido-5-oxo-2-methyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{12}H_{11}O_2N_5$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C:CH\\ C_6H_4 ——— N—N\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Aus „Methylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4550) beim Kochen mit salzsaurem Semicarbazid in Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, *A.* **373**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

## 8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_7ON_3$.

1. *4-Oxo-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolin], [Pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)]* bezw. *4-Oxy-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolin]*

I. (CO, NH, N, CH, N) II. (CO, N, NH, CH, N) III. (OH, N, N, N)

$C_{11}H_7ON_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) beim Erhitzen mit Formamid im Rohr auf 140° (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1577). — Rötliche

Prismen. F: 298,7° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol, Isoamylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Färbt sich am Licht braun.

2. ***4'-Oxo-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':2.3-chinoxalin]*** $C_{11}H_7ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 4'-Oxy-[pyridino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 32).

**1'-Anilino-4'-oxo-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':2.3-chinoxalin]** $C_{17}H_{12}ON_4$, Formel II. *B.* Aus 1-Anilino-2.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin und o-Phenylendiamin (PERATONER, *G.* **41** II, 679). — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). F: 181—182°. Ist sublimierbar.

**2. 4-Oxo-2-methyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolin], 2-Methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** bezw. **4-Oxy-2-methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolin]** $C_{12}H_9ON_3$, Formel III bezw. IV bezw. V. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit wäßr. Ammoniak (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1577). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Löslich in verd. Alkalilaugen, unlöslich in Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180° 2-Styryl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)] (S. 56).

**2.3-Dimethyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_9H_5\langle{}^{CO\cdot N\cdot CH_3}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit Methylamin in Wasser (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1578). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 178° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**3-Äthyl-2-methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** $C_{14}H_{13}ON_3 = NC_9H_5\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_2H_5}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit Äthylamin in wäßr. Lösung (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1578). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 152,5° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**3-Propyl-2-methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** $C_{15}H_{15}ON_3 = NC_9H_5\langle{}^{CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit Propylamin in wäßr. Lösung (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1578). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 121—122° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**3-Phenyl-2-methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** $C_{18}H_{13}ON_3 = NC_9H_5\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit Anilin (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1578). — Graue Nadeln (aus Aceton). F: 263—263,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-2-methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_9H_5\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit p-Anisidin auf 150° (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1579). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 246,9—247,9° (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

**3-Amino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)]** $C_{12}H_{10}ON_4$ = $NC_9H_5<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N{=}C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1579). — Flocken (aus Essigsäure durch Ammoniak ausgefällt). F: 256,7° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**3-Anilino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)]** $C_{18}H_{14}ON_4$ = $NC_9H_5<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N{=}C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)] (Syst. No. 4551) bei vorsichtigem Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1580). — Bräunliche Nadeln. F: 249,5—250,5° (korr.).

**3-Benzalamino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)]** $C_{19}H_{14}ON_4$ = $NC_9H_5<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5\\ N{=}C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)] beim Kochen mit überschüssigem Benzaldehyd (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1579). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222,6° (korr.). Die Schmelze erstarrt wieder bei 250—260° und färbt sich bei weiterem Erhitzen bei ca. 300° dunkel.

**3-Acetamino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)]** $C_{14}H_{12}O_2N_4$ = $NC_9H_5<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ N{=}C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-[pyridino-2′.3′:7.8-chinazolon-(4)] bei Einw. von Essigsäureanhydrid (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1579). — Flocken (aus Wasser). F: 268,5—269,5° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol.

## 9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON_3$.

**3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{11}ON_3$ = $N<\begin{matrix}CO\text{———}NH\\ C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>N$.

**3-Oxo-5.6-bis-[4-brom-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin** bezw. **3-Oxy-5.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazin** $C_{15}H_9ON_3Br_2$ = $N<\begin{matrix}CO\text{———}NH\\ C(C_6H_4Br)\cdot C(C_6H_4Br)\end{matrix}>N$ bezw. $N<\begin{matrix}C(OH)\text{===}N\\ C(C_6H_4Br)\cdot C(C_6H_4Br)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzil beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in Eisessig (BILTZ, *B.* **43**, 1816). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Essigester, kaum löslich in Ligroin. — $NaC_{15}H_8ON_3Br_2$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Wasser).

**N(?)-Acetylderivat** $C_{17}H_{11}O_2N_3Br_2$ = $N<\begin{matrix}CO\text{———}N(CO\cdot CH_3)\\ C(C_6H_4Br)\cdot C(C_6H_4Br)\end{matrix}>N(?)$. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-bis-[4-brom-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, *B.* **43**, 1817). — Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 282°. Wird durch Spuren von Wasser und Alkohol in die Komponenten zerlegt.

## 10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON_3$.

**1. 3-Oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)], 3-Oxo-5.6-diphenylen-2.3-dihydro-1.2.4-triazin** bezw. **3-Oxy-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{15}H_9ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Phenanthrenchinon-monoxim beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in verdünntem Alkohol (SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 279). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 285° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

I. (N, CO, NH) II. (N, ·OH, N, N)

**2′(oder 7′)-Chlor-3-oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)] (2′(oder 7′)-Chlor-3-oxy-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)])** $C_{15}H_8ON_3Cl$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Chlor-phenanthrenchinon-monoxim beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3250). — Krystalle (aus Alkohol). F: 288° (Zers.).

I. II.

**3′(oder 6′)-Brom-3-oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)] (3′(oder 6′)-Brom-3-oxy-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)])** $C_{15}H_8ON_3Br$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinon-oxim-semicarbazon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 282). — Gelbe Krystalle. F: 304°.

III. IV.

**3′(oder 6′)-Nitro-3-oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)] (3′(oder 6′)-Nitro-3-oxy-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)])** $C_{15}H_8O_3N_4$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon-oxim-semicarbazon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 282). — Gelbe Krystalle. F: 273—274° (Zers.).

V. VI.

**4′(oder 5′)-Nitro-3-oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)] (4′(oder 5′)-Nitro-3-oxy-[phenanthreno-9′.10′:5.6-(1.2.4-triazin)])** $C_{15}H_8O_3N_4$, Formel VII oder VIII, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitrophenanthrenchinon-monoxim und Semicarbazidhydrochlorid oder aus 4-Nitro-phenanthrenchinon-oxim-semicarbazon bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 281). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 285° (Zers.).

VII. VIII.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON_3$.

1. ***5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin*** bezw. ***5-Oxy-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin*** $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel IX bezw. X, bezw. weitere desmotrope Formen („Phenyl-imidopyrazoisocumarazon, Oxy-phenyl-pyrazochinazolin"). *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Semicarbazidhydrochlorid, Natriumacetat und Alkohol im Rohr auf 140° bis 150° (MICHAELIS, *A.* **373**, 191). Aus „Phenylpyrazoisocumarazon" (s. Formel XI; Syst. No. 4554) beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Zusatz von wenig Alkohol auf 136° (M., *A.* **373**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 315°. Ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen; löslich in heißen Alkalilaugen und heißem Ammoniak; die Lösungen färben sich an der Luft blaugrün; wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in Eisessig bei 40° bis 50° 3.4-Dichlor-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 55). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 110° entsteht 5-Chlor-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 23). Gibt beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid 3.5-Dichlor-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 24). — $KC_{16}H_{10}ON_3$. Krystalle. — $AgC_{16}H_{10}ON_3$. Nadeln. Verändert sich leicht an der Luft und am Licht.

IX. X. XI.

**5-Imino-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** bezw. **5-Amino-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen („Amino-phenyl-pyrazochinazolin"). *B.* Aus 5-Chlor-2-phenyl-

I. $HN:C\langle^{NH}\rangle C{=}CH\rangle C\cdot C_6H_5$ ; $N{-}N$ (an $C_6H_4$)   II. $H_2N\cdot C\langle^{N}\rangle C{=}CH\rangle C\cdot C_6H_5$ ; $N{-}N$ (an $C_6H_4$)

1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 23) beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (MICHAELIS, *A.* **373**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und verd. Alkalilaugen, löslich in konz. Salzsäure. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

**4-Äthyl-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenyläthylimidopyrazoisocumarazon") $C_{18}H_{15}ON_3$ = $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Phenylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4554) beim Erhitzen mit Äthylamin in Alkohol im Rohr auf 100—110° (MICHAELIS, *A.* **373**, 188). — Nadeln (aus Eisessig). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in konz. Salzsäure.

**5-Oxo-2.4-diphenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenylanilidopyrazoisocumarazon") $C_{22}H_{15}ON_3$ = $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Phenylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4554) beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 190—200° (MICHAELIS, *A.* **373**, 188). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 211°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Essigester. Löslich in konz. Säuren.

**4-Oxy-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenyloximidopyrazoisocumarazon") $C_{16}H_{11}O_2N_3$ = $OC\cdot N(OH)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat in Alkohol auf 170° (MICHAELIS, *A.* **373**, 192). — Nadeln (aus Eisessig). F: 247°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in verd. Alkalilaugen. — Färbt sich an der Luft leicht violett.

**4-Amino-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenylhydrazidopyrazoisocumarazon") $C_{16}H_{12}ON_4$ = $OC\cdot N(NH_2)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Semicarbazidhydrochlorid, Natriumacetat und Alkohol auf 130—135° (MICHAELIS, *A.* **373**, 190). Aus „Phenylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4554) beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 140—150° (M.). — Blättchen (aus Essigester + Eisessig). F: 232° (Zers.). Löslich in Äther, Chloroform und Essigester. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung.

**4-Anilino-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenylphenylhydrazidopyrazoisocumarazon") $C_{22}H_{16}ON_4$ = $OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Phenylpyrazoisocumarazon" (Syst. No. 4554) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (MICHAELIS, *A.* **373**, 189). — Gelbliche Blättchen (aus Äther + Essigester). F: 248°. Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren.

**4-Benzalamino-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{23}H_{16}ON_4$ = $OC\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (s. o.) beim Erhitzen mit Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **373**, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**4-Ureido-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenylsemicarbazidopyrazoisocumarazon") $C_{17}H_{13}O_2N_5$ = $OC\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C:CH$ / $C_6H_4$——$N{-}N$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Semicarbazidhydrochlorid und Kalium-

acetat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 120° (MICHAELIS, *A*. **373**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 325° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

**3.4-Dichlor-5-oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Phenyl-chlor-chlorimidopyrazoisocumarazon") $C_{16}H_9ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin (S. 53) bei der Einw. von Natriumhypochlorit in verd. Essigsäure bei 40—50° (MICHAELIS, *A*. **373**, 184). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 243—248°. Zersetzt sich leicht. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

Cl
OC·N·C=CCl>C·$C_6H_5$
$C_6H_4$·N—N

2. *[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-benzimidazolyl-(2)-methan, 3-[Benzimidazolyl-(2)-methylen]-oxindol* $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C·CH:C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$.

**3-[5 (bezw. 6)-Nitro-benzimidazolyl-(2)-methylen]-oxindol** $C_{16}H_{10}O_3N_4$, Formel I bezw. II, bezw. desmotrope Oxy-Formen. *B*. Aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol

I. $O_2N·C_6H_3<^{N}_{NH}>C·CH:C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$  II. $O_2N·C_6H_3<^{NH}_{N}>C·CH:C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$

beim Erhitzen mit Isatin in Essigsäureanhydrid (KYM, JURKOWSKI, *B*. **49**, 2695). — Zinnoberrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, sehr schwer in Eisessig und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter, kaum löslich in heißer Natronlauge. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, wird auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung unverändert ausgefällt.

## 11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON_3$.

**2'-Oxo-5.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol]** oder **4'-Oxo-5.6'-diphenyl-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{18}H_{13}ON_3$, Formel III oder IV.

III. HN—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C=CH—C—NH—N  IV. HC—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C—NH—C—NH—N

**1'-Amino-2'-oxo-5.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol]** oder **1'-Amino-4'-oxo-5.6'-diphenyl-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{18}H_{14}ON_4$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen. *B*. Beim Erhitzen von Dehydrobenzoyl-

V. $H_2N$·N—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C=CH—C—NH—N  VI. HC—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C—N($NH_2$)—C—NH—N

essigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) mit Hydrazin in Alkohol (SCHÖTTLE, Ж. **47**, 672; *C*. **1916** I, 930). — Krystalle (aus Alkohol). F: 280—281°. Fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Etwas löslich in wäßr. Kalilauge; wird aus der alkal. Lösung durch $CO_2$ gefällt. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung.

**1'-Anilino-2'-oxo-2.5.6'-triphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol]** oder **1'-Anilino-4'-oxo-2.5.6'-triphenyl-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol]** $C_{30}H_{22}ON_4$, Formel VII oder VIII. *B*. Beim Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (SCHÖTTLE,

VII. $C_6H_5$·HN·N—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C=CH—C—N($C_6H_5$)—N  VIII. HC—CO—C———C·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·C—N(NH·$C_6H_5$)—C—N($C_6H_5$)—N

*B*. **46**, 2346; Ж. **47**, 671; *C*. **1916** I, 930). — Krystalle (aus Alkohol). F: 268—269°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Äther. Löst sich allmählich in wäßr. Kalilauge. Löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure oder Kalilauge im Rohr auf 200° nicht verändert.

## 12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON_3$.

**4-Oxo-2-styryl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolin], 2-Styryl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)]** bezw. **4-Oxy-2-styryl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolin]** $C_{19}H_{13}ON_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus

I. II. III.

2-Methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)] (S. 51) beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180° (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1578). — Gelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°.

## 13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON_3$.

**6-Oxo-1.6-dihydro-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-pyridin]** $C_{19}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-pyridin], S. 33.

## 14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}ON_3$.

1. **Azin des 1.2-Phthalyl-acridons** $C_{21}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Phthalyl-acridon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 446) beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Pyridin (ULLMANN, SONE, *A.* **380**, 341). — Orangerote Nadeln. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in alkoh. Natronlauge mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. **Lactam des 6-[2-Carboxy-phenylimino]-3.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridazins(?)** $C_{23}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzil bei längerem Kochen in Alkohol (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 523). — Gelbe, körnige Substanz. Schmilzt unter Zersetzung gegen 292°. Schwer löslich.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

1. **3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, Hydrazodicarbonimid** bezw. **5-Oxy-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **3.5-Dioxy-1.2.4-triazol** $C_2H_3O_2N_3$ =

OC——NH / HN·NH·CO bezw. HO·C═N / HN·NH·CO bezw. HO·C═N / HN·N:C·OH bezw. weitere desmotrope Formen, **Urazol** *(S. 192)*. *B.* Beim Erhitzen von Biuret mit Hydrazinhydrat auf 108° (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 313). — F: 240° (ST., K.). — Das Silbersalz gibt mit

äther. Jod-Lösung in Gegenwart von etwas Bariumoxyd und Magnesia Azodicarbonimid (S. 64) (St., *B.* 45, 286). — Die bei Einw. von verd. Chlorkalk-Lösung auftretende Rosafärbung geht beim Ansäuern und Überschichten mit Äther in diesen über (St., K.). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_2H_3O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 195° (St., K.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

### *A. Funktionelle Derivate des Urazols.*

**3.5-Diimino-1.2.4-triazolidin, Urazol-diimid** bezw. **3.5-Diamino-1.2.4-triazol** $C_2H_5N_5 = \begin{array}{l}HN:C\text{——}NH\\ HN\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, Guanazol *(S. 193)*. *B.* Durch Erwärmen von Dicyandiamid mit Hydrazinhydrat (Hofmann, Ehrhart, *B.* 45, 2733; Stollé, Krauch, *J. pr.* [2] 88, 310). — F: 204° (St., K.). — Beim Erhitzen von Guanazol oder salzsaurem Guanazol auf 275° entsteht Pyroguanazol (Syst. No. 4187) (H., E.). Gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung Nitrosoguanazol (s. u.). (St., K.). — Physiologische Wirkung: Zanda, *C.* 1915 I, 323.

Nitrosoguanazol $C_2H_4ON_6 = \begin{array}{l}HN:C\text{——}NH\\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot NO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HN:C\text{——}NH\\ ON\cdot N\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Guanazol und Natriumnitrit in kalter essigsaurer Lösung (Stollé, Krauch, *J. pr.* [2] 88, 311). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

**1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_7O_2N_3 = \begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot OH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-urazol** *(S. 193)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure-diamid auf den Schmelzpunkt (Pellizzari, *G.* 41 I, 31). — F: 262° (P.), 261—262° (Brunel, Acree, *Am.* 43, 521). Unlöslich oder fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (Br., A.). — Verhalten gegen Phenylhydrazin bei 200°: Busch, Limpach, *B.* 44, 571.

**4-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-urazol, Hydrazodicarbonanil** $C_8H_7O_2N_3 = \begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 195)*. Beim Behandeln des Disilbersalzes mit äther. Jod-Lösung entsteht Azodicarbonanil (S. 64) (Stollé, *B.* 45, 286). — $AgC_8H_6O_2N_3$. Niederschlag. Löslich in Ammoniak und in verd. Salpetersäure. — $Ag_2C_8H_5O_2N_3$. Gelber Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und in verd. Salpetersäure.

**1-Phenyl-5-oxo-3-imino-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-urazol-imid-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_8ON_4 = \begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 195)*. 10 $cm^3$ der bei 23° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,006 g (Pellizzari, *G.* 41 I, 38).

**1-Phenyl-3-oxo-5-imino-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-urazol-imid-(5)** bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.4-triazolon-(3)** $C_8H_8ON_4 = \begin{array}{l}HN:C\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{==}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N-Amino-N-phenyl-guanidin-hydrobromid mit Harnstoff auf 200° (Pellizzari, *G.* 41 I, 37). — Nadeln (aus Wasser). F: 272—273° (Zers.). 10 $cm^3$ der bei 23° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,0355 g Substanz. Löslich in Ammoniak und in verd. Salzsäure.

**1-Phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin** bezw. **1-Phenyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_8H_9N_5 = \begin{array}{l}HN:C\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{==}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-guanazol** *(S. 195)*. *B.* Aus Phenylhydrazin-hydrochlorid und Dicyandiamid in siedendem Wasser (Cohn, *J. pr.* [2] 84, 409). — Physiologische Wirkung: Zander, *C.* 1915 I, 323. — Pikrat. Gelb. F: 225° (C.).

**1-Phenyl-5(oder 3)-imino-3(oder 5)-o-tolylimino-1.2.4-triazolidin (1-Phenyl-5(oder 3)-amino-3(oder 5)-o-toluidino-1.2.4-triazol)** $C_{15}H_{15}N_5$ =

$HN:C$——$NH$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C$——$NH$ bezw. desmotrope Formen,
$C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH$

**1-Phenyl-N$^{3(oder\ 5)}$-o-tolyl-guanazol.** *B.* Aus N-o-Tolyl-N′-anilinoguanyl-thioharnstoff oder [N′-Anilino-N-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 72) beim Kochen mit wenig alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 270). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143°.

**1-Phenyl-5(oder 3)-imino-3(oder 5)-[2-methoxy-phenylimino]-1.2.4-triazolidin (1-Phenyl-5(oder 3)-amino-3(oder 5)-o-anisidino-1.2.4-triazol)** $C_{15}H_{15}ON_5$ =

$HN:C$——$NH$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C$——$NH$ bezw. desmotrope
$C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH$

Formen, **1-Phenyl-N$^{3\ (oder\ 5)}$-[2-methoxy-phenyl]-guanazol.** *B.* Zwei diesen Formeln entsprechende isomere Verbindungen, die sich durch die Löslichkeit ihrer Hydrochloride unterscheiden, entstehen bei Einw. von Phenylhydrazin auf salzsaures [2-Methoxy-phenyl]-thiuret (Syst. No. 4445) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 271). — Beide Verbindungen sind nur in Form von Salzen bekannt. — a) Verbindung, deren Hydrochlorid in Wasser schwer löslich ist. — $C_{15}H_{15}ON_5 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 228°. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 250°. — b) Verbindung, deren Hydrochlorid in Wasser leicht löslich ist. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON_5 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169°.

**2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1-phenyl-urazol**

$C_9H_9O_2N_3$ = $OC$——$NH$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 197)*. *B.* Zur Bildung durch Methylierung von 1-Phenyl-urazol mit Methyljodid oder Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge vgl. NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 368; BRUNEL, A., *Am.* **43**, 522. — F: 185° bis 186° (N., A.; B., A.). — Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsalzes und des Silbersalzes mit Methyljodid und Äthyljodid: N., A., *Am.* **43**, 371. Über den Reaktionsverlauf bei der Einw. von aliphatischen Diazokohlenwasserstoffen vgl. noch N., A., *Am.* **43**, 372; N., MARSHALL, A., *Am.* **43**, 424; LUBS, A., *Am. Soc.* **39**, 951.

**4-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-1-phenyl-urazol**

$C_9H_9O_2N_3$ = $OC$——$N\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 198)*. Löslich in ca. 5000 Tln. Wasser (BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 531). Reagiert gegen Phenolphthalein sauer; das Kaliumsalz reagiert gegen Methylorange alkalisch (B., A.). — {Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkylhaloiden .... *Am.* **37**, 79}; JOHNSON, A., *Am. Soc.* **39**, 963). Geschwindigkeit der Reaktion des Kaliumsalzes mit Äthyljodid: B., A., *Am.* **43**, 545.

**2.4-Dimethyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol** $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $OC$——$N\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO$ *(S. 199)*. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol durch Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz oder durch Behandlung mit äther. Diazomethan-Lösung (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 371, 372). — F: 96°.

**2-Äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Äthyl-1-phenyl-urazol**

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $OC$——$NH$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol und Äthyljodid in siedender alkoholischer Kalilauge (BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 523). — Krystalle (aus Wasser). F: 119°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_{10}O_2N_3$. F: 259° (geringe Zers.).

**4-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-urazol** $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $OC$——$N\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Aus 4-Methyl-1-phenyl-urazol durch Behandlung mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 532, 543). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Ligroin.

**2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-urazol** $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $OC$——$N\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO$ *(S. 199)*. *B.* {Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol .... *B.* **41**, 3231}; NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **43**, 369). Bei der Einw. von

Diazoäthan auf 2-Methyl-1-phenyl-urazol in Äther + Aceton, Äther + Alkohol oder Äther + Methanol (N., A., *Am.* **43**, 376). — F: 114,5° (N., A., *Am.* **43**, 377).

**2.4-Diäthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diäthyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Neben 2-Äthyl-1-phenyl-urazol bei 18-stdg. Kochen von 1-Phenyl-urazol mit 3 Mol Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (Brunel, Acree *Am.* **43**, 528). — Gelbliches Öl. Schwer löslich in Äther.

**2-Propyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Propyl-1-phenyl-urazol** $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol und Propyljodid in siedender alkoholischer Kalilauge (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 524). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128°. — $AgC_{11}H_{12}O_2N_3$. Es wurden zwei Präparate erhalten, die bei 132° und bei 150° schmelzen.

**4-Propyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Propyl-1-phenyl-urazol** $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) bei 15-stdg. Erhitzen mit Propyljodid und überschüssiger alkoholischer Alkalilauge und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

**2-Methyl-4-propyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-propyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol durch Einw. von Propyljodid und alkoh. Kalilauge (Nirdlinger, Acree, *Am.* **43**, 369) oder von 1-Diazo-propan in Äther + Aceton oder in Äther + Methanol (N., A., *Am.* **43**, 379). — F: 81—82°.

**2-Isopropyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Isopropyl-1-phenyl-urazol** $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol und Isopropyljodid in siedender alkoholischer Alkalilauge (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 526). — F: 161,5°.

**2-Butyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Butyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol und Butyljodid in siedender alkoholischer Alkalilauge (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 525). — F: 130°.

**4-Butyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Butyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}N\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) durch Erhitzen mit Butyljodid und alkoh. Alkalilauge und nachfolgende Verseifung mit Salzsäure (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150°.

**2-Methyl-4-butyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-butyl-1-phenyl-urazol** $C_{13}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol durch Einw. von Butyljodid und alkoh. Natronlauge (Nirdlinger, Acree, *Am.* **43**, 369) oder von 1-Diazo-butan in Äther + Aceton oder Äther + Methanol (N., A., *Am.* **43**, 380). — Öl.

**2-Isobutyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Isobutyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol und Isobutyljodid in siedender alkoholischer Alkalilauge (Brunel, Acree, *Am.* **43**, 526). — F: 152,5°. — Silbersalz: B., A.

**2-Isoamyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Isoamyl-1-phenyl-urazol** $C_{13}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus

1-Phenyl-urazol und Isoamyljodid in siedender alkoholischer Alkalilauge (BRUNEL, ACREE, *Am.* 43, 527). — Scheidet sich aus Chloroform oder Alkohol ölig ab und erstarrt beim Abkühlen. F: 97—98°.

**2-Methyl-4-isoamyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-isoamyl-1-phenyl-urazol** $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol und Isoamyljodid in siedender alkoholischer Natronlauge (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* 43, 370). — F: 179°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**2-Methyl-4-allyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-allyl-1-phenyl-urazol** $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol durch Einw. von Allyljodid und alkoh. Natronlauge (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* 43, 382) oder von Diazopropylen in Äther + Methanol (N., A.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—64°.

**1.4-Diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1.4-Diphenyl-urazol** $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form (*S. 199*). Liefert mit Anilin bei 1-stdg. Erhitzen auf 200° N.N'-Diphenyl-harnstoff und 4-Anilino-1-phenyl-urazol, bei 6-stdg. Erhitzen auf 170° N.N'-Diphenyl-harnstoff und 1.4-Diphenyl-semicarbazid (BUSCH, LIMPACH, *B.* 44, 572).

**2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol** $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$ (*S. 201*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-2.4-diphenyl-3-thio-urazol (S. 63) mit Quecksilberoxyd in Benzol auf 140—150° (BUSCH, LIMPACH, *B.* 44, 577). Aus 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol (S. 62) durch Erwärmen mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (B., L.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid und 2-Methyl-1.4-diphenyl-semicarbazid.

**4-Amino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-urazol, „Urazin"** $C_2H_4O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH_2\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 204*). *B.* Beim Eintragen einer Lösung von N.N'-Dichlor-harnstoff in kalte wäßrige Lösungen von Allylamin oder Benzylamin (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 35, 1184, 1185). Bei der Destillation von Hydrazincarbonsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck, neben anderen Produkten (DIELS, *B.* 47, 2187). Das Hydrazinsalz entsteht bei mehrtägigem Kochen von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (STOLLÉ, *B.* 43, 2468). — Das (nicht rein erhaltene) Disilbersalz liefert beim Behandeln mit äther. Jod-Lösung bei Gegenwart von Bariumoxyd und Magnesia 4-Amino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolin (ST., *B.* 45, 288). 4-Amino-urazol liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin je nach den Mengenverhältnissen das Dibenzoylderivat (s. u.), das Tribenzoylderivat (s. u.) oder 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) (ST., KRAUCH, *B.* 45, 3309; ST., LEVERKUS, *B.* 46, 4078).

Dibenzoyl-[4-amino-urazol] $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5 g 4-Amino-urazol mit 12 g Benzoylchlorid und 60 g Pyridin auf dem Wasserbad (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* 45, 3309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (ST., K.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren (ST., K.). — Gibt mit heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Amino-urazol (ST., K.). Geht bei längerem Erhitzen auf 200° in 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) über (ST., K.; vgl. ST., LEVERKUS, *B.* 46, 4078).

Tribenzoyl-[4-amino-urazol] $C_{23}H_{16}O_5N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-urazol mit überschüssigem Benzoylchlorid und Pyridin auf 100° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* 45, 3310). — Nadeln. F: 234°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Wasser.

**4-Benzalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Benzalamino-urazol** $C_9H_8O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen *(S. 205)*. Das Disilbersalz gibt beim Behandeln mit äther. Jod-Lösung 4-Benzalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolin (STOLLÉ, *B.* **45**, 288). — $Ag_2C_9H_6O_2N_4$. Gelber Niederschlag. Färbt sich rasch grau. Verpufft beim Erhitzen.

**4-Cinnamalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Cinnamalamino-urazol**

$$C_{11}H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Amino-urazol und Zimtaldehyd (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **47**, 725). — Blättchen (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen.

**4-Amino-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-guanazol** $C_2H_6N_6$ =

$$\begin{array}{l} HN:C\text{———}N\cdot NH_2 \\ HN\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen *(S. 206)*. Physiologische Wirkung: ZANDA, *C.* **1915** I, 323.

**4-Amino-3.5-dihydrazono-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-urazol-dihydrazon** bezw. **4-Amino-3.5-dihydrazino-1.2.4-triazol** $C_2H_8N_8$ =

$$\begin{array}{l} H_2N\cdot N:C\text{———}N\cdot NH_2 \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot NH_2 \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} H_2N\cdot NH\cdot C\text{———}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot NH\cdot NH_2 \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form *(S. 206)*. *B.* Aus Dicyandiamid und Hydrazinhydrat bei 67° (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 312). — F: 202°.

**4-Anilino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-phenyl-urazol**

$$C_{14}H_{12}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$$

bezw. desmotrope Form *(S. 207)*. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-semicarbazid auf 200° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 572).

**4-Anilino-1-phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-phenyl-guanazol**

$$C_{14}H_{14}N_6 = \begin{array}{l} HN:C\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$$

bezw. desmotrope Form *(S. 209)*. Physiologische Wirkung: ZANDA, *C.* **1915** I, 323.

*B. Schwefelanaloga des Urazols.*

**1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin** bezw. **1-Phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_7ON_3S$ =

$$\begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-3-thio-urazol** *(S. 211)*. F: 195° (NIRDLINGER, ROGERS, ACREE, *Am.* **49**, 123). — Geschwindigkeit der Einw. von Äthyljodid auf das Kaliumsalz: BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 551; auf das Natriumsalz: N., ROG., A., *Am.* **49**, 124. — $NaC_8H_6ON_3S + 3H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt bei 110° ca. 1 Mol Wasser ab (N., ROG., A., *Am.* **43**, 123). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 0°, 25° und 35°: ROBERTSON, A., *J. phys. Chem.* **19**, 427; N., ROG., A., *Am.* **49**, 126.

**1-Phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin** bezw. **1-Phenyl-5-mercapto-1.2.4-triazolon-(3)** $C_8H_7ON_3S$ =

$$\begin{array}{l} OC\text{————}NH \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} OC\text{————}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Phenyl-3-thio-urazol** *(S. 211)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-β-carbonsäureamid-α-thiocarbonsäureamid auf 190—210° (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 33). — F: 227—230°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

**1-Phenyl-3-benzimino-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-Phenyl-3-thio-urazol-benzimid-(5)** bezw. **1-Phenyl-3-benzamino-5-mercapto-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{12}ON_4S$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\text{————}NH \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Schütteln von 1-Phenyl-3-imino-5-thion-1.2.4-triazolidin *(Hptw., Bd. XXVI, S. 211)* mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 274). — Nadeln (aus Alkohol). F: 267°.

**1-Phenyl-5-phenylhydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-3-thio-urazol-phenylhydrazon-(5)** bezw. **1-Phenyl-5-phenylhydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{13}N_5S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{———}NH \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 212)*. *B.* Beim Kochen des Monobenzoylderivats (s. u.) mit Alkalilauge bis zur klaren Lösung (FROMM, *A.* **394**, 276).

Verbindung $C_{23}H_{21}ON_5S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C\text{———}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen oder $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Monoacetylderivat $C_{16}H_{15}ON_5S$ *(Hptw. Bd. XXVI, S. 212)* bei kurzem Kochen mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischerAlkalilauge (FROMM, *A.* **394**, 278). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 102°.

Monobenzoylderivat $C_{21}H_{17}ON_5S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C\text{———}NH \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ oder $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus *ω.ω'*-Dianilino-dithiobiuret(?) *(Hptw. Bd. XV, S. 298)* und aus 1-Phenyl-3-thio-urazol-phenylhydrazon-(5) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat (FROMM, *A.* **394**, 276). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. — Gibt beim Kochen mit Alkalilaugen 1-Phenyl-3-thio-urazol-phenylhydrazon-(5). Liefert beim Behandeln mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Alkalilauge je nach den Reaktionsbedingungen die Verbindung $C_{28}H_{23}ON_5S$ (s. u.) oder 1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-phenylhydrazono-1.2.4-triazolin (S. 81).

Verbindung $C_{28}H_{23}ON_5S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C\text{———}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen oder $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Benzylchlorid und 1 Mol wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (FROMM, *A.* **394**, 276). — Gelbliche Nadeln. F: 171°.

**1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin** bezw. **1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{14}H_{11}ON_3S = \begin{array}{l} \quad OC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} \quad OC\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH \end{array}$, **1.4-Diphenyl-3-thio-urazol** *(S. 213)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1580), auf 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid (B., L., *B.* **44**, 1578) und auf 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-äthylester (B., *B.* **45**, 78). Aus 1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Alkalilauge (B., L., *B.* **44**, 580). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Bis-[1.4-diphenyl-5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid (S. 83) (B., L., *B.* **44**, 581).

**1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol** bezw. **1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{11}ON_3S = \begin{array}{l} OC\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ \parallel \quad O \quad | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH \end{array}$ *(S. 213)*. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 237). {Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (BUSCH, *B.* **42**, 4766, 4768}; N., A., *Am.* **44**, 237) oder bei längerem Erwärmen auf 100° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 569). — F: 221—223° (N., A., *Am.* **44**, 237). — Verhalten gegen Jod: B., L. Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und nachfolgenden Schütteln des Reaktionsgemisches mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol und geringere Mengen 1.4-Diphenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) (B., L., *B.* **44**, 577). Gibt mit Diazomethan in Äther eine Verbindung $C_{15}H_{13}ON_3S$ (Krystalle aus Alkohol; F: 129—129,5° [unkorr.]), mit Diazoäthan in Äther eine Verbindung $C_{16}H_{15}ON_3S$ (Krystalle aus Ligroin; F: 105,5—107,5°) (N., A., *Am.* **44**, 238). Wird durch siedendes Anilin nicht verändert (B., L., *B.* **44**, 571).

**1.4-Diphenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 1.4-Diphenyl-3-thio-urazol-imid-(5)** $C_{14}H_{12}N_4S = \begin{array}{l} \quad HN:C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. *Hptw. Bd. XXVII, S. 661.*

**2-Methyl-1.4-diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-thio-urazol** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l} OC \text{———} N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CS \end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-3-phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) in alkoh. Lösung durch Einw. von Ammoniak oder Natriumdicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 579). Aus 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-chlorid beim Schmelzen oder bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B., L., *B.* **44**, 580). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165,5°.

**2-Methyl-1.4-diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 1-Methyl-2.4-diphenyl-3-thio-urazol** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l} OC \text{———} N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Eisenchlorid auf 2-Methyl-1.5-diphenyl-carbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-anilid (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 575). Aus 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) durch Einw. von alkoh. Ammoniak oder alkoh. Kalilauge (B., L., *B.* **44**, 576). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Benzol auf 140—150° 1-Methyl-2.4-diphenyl-urazol.

**1.4-Di-p-tolyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 1.4-Di-p-tolyl-3-thio-urazol-imid-(5)** $C_{16}H_{16}N_4S = \begin{array}{l} HN:C \text{——} N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. *Hptw. Bd. XXVII, S. 663.*

2. **3.5-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazin** $C_3H_5O_2N_3 = HN{<}{\begin{array}{l} CO\cdot NH \\ CO\cdot CH_2 \end{array}}{>}NH$ bezw. $N{<}{\begin{array}{l} C(OH):N \\ C(OH)\cdot CH_2 \end{array}}{>}NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Semicarbazinoessigsäureäthylester (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1764). — Tafeln (aus Wasser). F: 221°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Bromwasser. — $NaC_3H_4O_2N_3$. Sehr leicht löslich in Wasser.

**[3.5-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazinyl-(1)]-essigsäuremethylester** bezw. **[3.5-Dioxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazinyl-(1)]-essigsäuremethylester** $C_6H_9O_4N_3 = HN{<}{\begin{array}{l} CO\cdot NH \\ CO\cdot CH_2 \end{array}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $N{<}{\begin{array}{l} C(OH)=N \\ C(OH)\cdot CH_2 \end{array}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf Semicarbazinodiessigsäure-dimethylester oder -diäthylester (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1754). — Prismen (aus Wasser). F: 183,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther.

**[3.5-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazinyl-(1)]-essigsäureäthylester** bezw. **[3.5-Dioxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazinyl-(1)]-essigsäureäthylester** $C_7H_{11}O_4N_3 = HN{<}{\begin{array}{l} CO\cdot NH \\ CO\cdot CH_2 \end{array}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $N{<}{\begin{array}{l} C(OH)=N \\ C(OH)\cdot CH_2 \end{array}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Semicarbazinodiessigsäuredimethylester oder -diäthylester (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1754). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_2HO_2N_3$.

1. ***4.5-Dioxo-1.2.3-triazolin*** $C_2HO_2N_3 = \begin{array}{l} OC \text{——} CO \\ HN\cdot N:N \end{array}$.

**5-Oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin, 5-Isonitroso-1.2.3-triazolon-(4)** bezw. **5-Nitroso-4-oxy-1.2.3-triazol** $C_2H_2O_2N_4 = \begin{array}{l} OC \text{——} C:N\cdot OH \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C{=}C\cdot NO \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Alkalisalz entsteht beim Behandeln des Alkalisalzes des 4-Oxy-1.2.3-triazols mit 1 Mol Alkalinitrit und 2 Mol Salzsäure (DIMROTH, *A.* **373**, 353). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Ligroin). Verpufft beim Erhitzen. Löslich in Wasser. — Natrium- und Kaliumsalz. Rote Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verpuffen beim Erhitzen. Beim Kochen mit Säuren wird Stickstoff entwickelt.

**1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-1.2.3-triazolin** bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol (4-Benzolazo-1-phenyl-1.2.3-triazolon-(5))** $C_{14}H_{11}ON_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{---}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C{=\!=}C\cdot N:N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 224)*. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Phenylhydrazons der 1(oder 3)-Phenyl-triazen-(1)-glyoxylsäure-(3 oder 1) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 404) in Äther (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* 43, 2902).

**[5-Oxo-4-oximino-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure-amid** bezw. **[4-Nitroso-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure-amid** $C_4H_5O_3N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{---}C:N\cdot OH\\ H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C{=\!=}C\cdot NO\\ H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 224)*. Das Ammoniumsalz liefert beim Behandeln mit Bromwasser 4.4-Dibrom-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid *(Hptw. Bd. XXVI, S. 137)* (CURTIUS, WELDE, *B.* 43, 860).

**[5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid** bezw. **[4-p-Toluolazo-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid** $C_{20}H_{20}O_3N_8$ = $\begin{array}{r}OC\text{---}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{r}HO\cdot C{=\!=}C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-acetyl-glycin-benzalhydrazid (S. 37) mit p-Toluoldiazoniumsulfat in verd. Natronlauge (CURTIUS, CALLAN, *B.* 43, 2456). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 151,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser.

**[5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure-benzalhydrazid** bezw. **[4-p-Toluolazo-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure-benzalhydrazid (4-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-benzalhydrazid)** $C_{18}H_{17}O_2N_7$ = $\begin{array}{r}OC\text{---}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{r}HO\cdot C{=\!=}C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-benzalhydrazid (S. 38) mit p-Toluoldiazoniumsulfat in verd. Natronlauge (CURTIUS, CALLAN, *B.* 43, 2457). — Orangefarbenes Pulver (aus verd. Natronlauge + Essigsäure). F: 149,5° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol.

2. ***3.5-Dioxo-1.2.4-triazolin*** bezw. ***5-Oxy-3-oxo-1.2.4-triazolenin*** $C_2HO_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{---}NH\\ N:N\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{---}N\\ N:N\cdot C\cdot OH\end{array}$, ***Azodicarbonimid.*** *B.* Bei der Einw. von äther. Jod-Lösung auf das Silbersalz des Hydrazodicarbonimids (S. 56) in Gegenwart von etwas Bariumoxyd und Magnesiumoxyd (STOLLÉ, *B.* 45, 286). — Violettes Öl. — Wird durch Wasser unter Gasentwicklung zersetzt. Die äther. Lösung macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung einen blauvioletten Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak löst; die ammoniakalische Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Silber(?).

**4-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolin, Azodicarbonanil** $C_8H_5O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{---}N\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus dem Disilbersalz des Hydrazodicarbonanils (S. 57) beim Behandeln mit äther. Jod-Lösung (STOLLÉ, *B.* 45, 287). — Carminrote Krystalle. Leicht löslich in Äther mit violetter Farbe, leicht in Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen Phenylisocyanat und eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4N_4$ [Blättchen (aus Eisessig); sublimiert, ohne zu schmelzen]. Azodicarbonanil zersetzt sich bei der Einw. von Wasser und verd. Säuren langsam, bei der Einw. von Alkohol und Alkalien schnell.

**4-Amino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolin, Azodicarbonhydrazid** $C_2H_2O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{---}N\cdot NH_2\\ N:N\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus dem Disilbersalz des 4-Amino-urazols (S. 60) beim Behandeln mit äther. Jod-Lösung in Gegenwart von Bariumoxyd und Magnesiumoxyd (STOLLÉ, *B.* 45,

288). — Violettes, sehr unbeständiges Pulver. Verpufft bei ca. 72°. — Die äther. Lösung macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei und wird beim Schütteln mit Wasser unter Bildung von 4-Amino-urazol entfärbt.

**4-Benzalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolin** $C_9H_6O_2N_4 = \begin{array}{l}OC—N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus dem Disilbersalz des 4-Benzalamino-urazols (S. 61) beim Behandeln mit äther. Jod-Lösung (STOLLÉ, *B.* 45, 288). — Carminrote Kryställchen. — Wird durch Wasser zersetzt. Liefert beim Erhitzen auf 135—138° eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_6$ [Schuppen (aus Eisessig); F: 285°].

## 2. 2.4-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_3H_3O_2N_3 = OC<{NH\cdot CO \atop N=CH}>NH$.

**2.4-Diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4-Diamino-1.3.5-triazin**, Formoguanamin $C_3H_5N_5 = HN:C<{NH\cdot C(:NH) \atop N=CH}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\cdot C(NH_2) \atop N=CH}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 225*). *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen Biguanid (Ergw. Bd. III/IV, S. 44) und Ameisensäureäthylester in absol. Alkohol (RACKMANN, *A.* **376**, 180).

**6-Brom-2.4-bis-[4-oxy-phenylimino]-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **6-Brom-2.4-bis-[4-oxy-anilino]-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{12}O_2N_5Br =$ $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot OH) \atop N=CBr}>NH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot OH) \atop N=CBr}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Cyanurbromid mit 4-Amino-phenol in Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 535). — Prismen (aus Eisessig). F: 275° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Benzol.

**6-Brom-2.4-bis-[4-methoxy-phenylimino]-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **6-Brom-2.4-dianisidino-1.3.5-triazin** $C_{17}H_{16}O_2N_5Br =$ $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop N=CBr}>NH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop N=CBr}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 535). — Nadeln. F: 250° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Eisessig.

**6-Brom-2.4-bis-[2-carboxy-phenylimino]-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **6-Brom-2.4-bis-[2-carboxy-anilino]-1.3.5-triazin** $C_{17}H_{12}O_4N_5Br =$ $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H) \atop N=CBr}>NH$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H) \atop N=CBr}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 535). — F: 197°.

**6-Brom-2.4-bis-[2-carbomethoxy-phenylimino]-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **6-Brom-2.4-bis-[2-carbomethoxy-anilino]-1.3.5-triazin** $C_{19}H_{16}O_4N_5Br =$ $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3) \atop N=CBr}>NH$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3) \atop N=CBr}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 535). — Krystalle.

## 3. 4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. 4.6-Dioxy-2-methyl-1.3.5-triazin, Acetoguanamid $C_4H_5O_2N_3 = OC<{N:C(CH_3) \atop NH-CO}>NH$

bezw. $HO\cdot C<{N:C(CH_3) \atop N\cdot C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 227*). *B.* Beim Erhitzen von Biuret (Ergw. Bd. III/IV, S. 33) mit Acetylchlorid und einer geringen Menge Eisessig im Rohr zunächst auf 100°, dann auf 140° (OSTROGOVICH, *G.* **41** II, 73; **44** II, 564). — Leicht löslich in Pyridin unter Bildung eines Salzes. Ziemlich schwer löslich in Aceton. — Reduziert Goldchlorwasserstoffsäure. — Salze: O., *G.* **44** II, 573. — $C_4H_5O_2N_3 + H_2SeO_4 + 0,5H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $O(PbC_4H_4O_2N_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Essigsäure. — Phosphormolybdat. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_4H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei und geht bei 180° in ein Platinsalz über, dem vermutlich die Formel $Cl_2Pt(C_4H_4O_2N_3)_2$ zukommt [hellgelbes Pulver; unlöslich in Wasser].

**6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **4-Oxy-6-amino-2-methyl-1.3.5-triazin, Acetoguanid** $C_4H_6ON_4$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{NH-\!\!-\!\!-CO}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N\cdot C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 228)*. *B.* Beim Behandeln von 6-Imino-4-thion-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (s. u.) mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (OSTROGOVICH, *C.* **1912** II, 607).

**4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin, Acetoguanamin** $C_4H_7N_5$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!=C(CH_3)}{NH\cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N\cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 229)*. *B.* Beim Erhitzen von Cyanguanidin mit Acetamidin-hydrochlorid (OSTROGOVICH, *R. A. L.* [5] **20** I, 183) oder mit Acetonitril (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 250) im Rohr auf 225—230°. — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser); wird beim Aufbewahren an der Luft wasserfrei (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 184). — Wird durch Phosphorwolframsäure-Lösung gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). — Verbindung mit [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_4H_7N_5 + C_{16}H_{12}O_4N_2S + 2H_2O$. Orangefarbener Niederschlag (RADLBERGER, *H.* **68**, 394). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wasserfreie Verbindung ist sehr hygroskopisch.

**Diacetyl-{1-[4-äthoxy-phenyl]-4.6-diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin}** $C_{16}H_{19}O_3N_5$, Diacetylderivat von $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!=C(CH_3)}{NH\cdot C(:NH)}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von ω-[4-Äthoxy-phenyl]-biguanid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 169) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 403). — Gelbliches Pulver. F: 176—178°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in heißem Alkohol und Aceton.

**6-Imino-4-thion-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **6-Amino-4-mercapto-2-methyl-1.3.5-triazin** $C_4H_6N_4S$ = $SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH_3)}{NH\cdot C(:NH)}>N$ bezw. $HS\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(CH_3)}{N:C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von Dicyandiamid mit Thioessigsäure in Essigester auf dem Wasserbad (OSTROGOVICH, *R. A. L.* [5] **21** I, 215). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (O., *R. A. L.* [5] **21** I, 216). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Essigsäure; löslich in kalten Mineralsäuren und Alkalilaugen, leicht löslich in Ammoniak (O., *R. A. L.* [5] **21** I, 217). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) Cyanursäure (O., *C.* **1912** II, 607). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung entsteht 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin; beim Behandeln mit Quecksilberoxyd tritt keine Entschwefelung ein (O., *C.* **1912** II, 607).

4. **3.5-Dioxo-6-tert.-butyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-6-tert.-butyl-1.2.4-triazin** $C_7H_{11}O_2N_3$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-\!\!-\!\!-\!\!-NH}{CO\cdot C[C(CH_3)_3]}>N$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\!=\!=\!=\!=N}{C(OH)\cdot C[C(CH_3)_3]}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Trimethylbrenztraubensäure-semicarbazon mit sehr verd. Alkalilauge (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 340). — Krystalle (aus Alkohol). F: 285°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln. Verhält sich beim Titrieren in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung α.α-Dibrom-β.β-dimethyl-buttersäureamid(?) (Ergw. Bd. II, S. 144). — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

**5.6-Dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol** $C_6H_5O_2N_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C-\!\!-N}{CH_2\cdot C-NH}>N$ (OC—OC) II. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2\cdot C=N}{CCl_2\cdot C=N}>N\cdot C_6H_4Cl$ (OC—OC)

**2-[4(?)-Chlor-phenyl]-4.4.7.7-tetrachlor-5.6-dioxo-tetrahydro-benztriazol** $C_{12}H_4O_2N_3Cl_5$, Formel II. *B.* Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in eine Lösung des Zinndoppelsalzes des 2-Phenyl-5.6-diamino-benztriazols (S. 104) in Eisessig + konz. Salzsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 339). — Krystalle mit 0,5 $H_2O$ (aus Chloroform). F: 155° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, schwer in Chloroform und Benzin. Leicht löslich in verd. Natronlauge, langsam in verd. Soda-Lösung unter Zersetzung.

# 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_6H_3O_2N_3$.

1. ***4.5 (bezw. 6.7)-Dioxo-4.5 (bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol, Benztriazolchinon-(4.5 bezw. 6.7)*** $C_6H_3O_2N_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5)** $C_{12}H_7O_2N_3$, Formel II. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1-Phenyl-4-chlor-5-oxy-benztriazol in Chloroform mit Salpetersäure (D: 1,52), schüttelt das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit mit Wasser aus, dampft die Chloroform-Lösung ein und kocht den Rückstand mit Benzol (Fries, Empson, *A.* **389**, 362). Beim Kochen von 1-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol mit Benzol (F., E.). — Orangerote Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 170°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzin, löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol und Eisessig. — Liefert beim Reduzieren mit Bisulfit und Essigsäure 1-Phenyl-4.5-dioxy-benztriazol (S. 34). Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt. Verhalten gegen Anilin: F., E. Beim Behandeln mit o-Phenylendiamin in Eisessig entsteht 1-Phenyl-[phenazino-1′.2′:4.5-triazol] (Syst. No. 4187). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Wird durch Natronlauge dunkelgrün gefärbt und geht dann mit gelbbrauner Farbe in Lösung.

**2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5)** $C_{12}H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-brom-4-nitro-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol mit Benzol (Fries, Roth, *A.* **389**, 331). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig oder Chloroform). Beginnt bei 160° sich dunkler zu färben, ist bei 340° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig und Tetrachloräthan, löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Liefert beim Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig 2-Phenyl-4.5-dioxy-benztriazol. Gibt beim Kochen mit Essigsäure ein dunkelrotes, amorphes Produkt. Beim Behandeln mit o-Phenylendiamin in Eisessig entsteht 2-Phenyl-[phenazino-1′.2′:4.5-triazol] (Syst. No. 4187). — Wird durch Alkalien dunkelgrün gefärbt und dann langsam unter Zersetzung gelöst.

**2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5)-oxim-(4) bezw. 2-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5-oxy-benztriazol mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (Fries, Roth, *A.* **389**, 326). — Schwarzglänzende Krystalle (aus Eisessig), die beim Zerreiben ein gelbes Pulver geben. Zersetzt sich bei 185°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin; löst sich in Alkalilaugen mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

2. ***4.7-Dioxo-4.7-dihydro-benztriazol, Benztriazolchinon-(4.7)*** $C_6H_3O_2N_3$, Formel V, bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7)** $C_{12}H_7O_2N_3$, Formel VI. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von p-Chinon mit Azidobenzol (Ergw. Bd. V, S. 141) in Benzol auf 60—65° (Wolff, *A.* **394**, 74). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). F: 180—184° (Zers.). Löslich in heißem Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Oxydieren mit Natriumhypobromit-Lösung bei Zimmertemperatur 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 1-Phenyl-4.7-dioxy-benztriazol. Beim Behandeln mit Natronlauge oder heißer Soda-Lösung erhält man amorphe Produkte. Beim Erwärmen mit Anilin und Alkohol entsteht 1-Phenyl-6-anilino-benztriazolchinon-(4.7).

**1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7)-semicarbazon-(4)** $C_{13}H_{10}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxy-azo-Form. *B.* Aus 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7) und salzsaurem Semicarbazid in warmer Essigsäure (Wolff, *A.* **394**, 77). — Hellbraune Nadeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 247—248° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit 3%iger Natronlauge 1-Phenyl-7-oxy-benztriazol. — Natriumsalz. Rot. Schwer löslich.

**2. Dioxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N_3$.**

1. ***3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-2'.3': 4.5-pyridazin]*** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I.

I. (N-Ring) CO—NH, CO—NH  II. (N-Ring) CO—N·$C_6H_5$, CO—NH  III. (N-Ring) CO—NH, CO—N·$C_6H_5$  IV. (N-Ring) CO, CO >N·NH $C_6H_5$

**1 (oder 2)-Phenyl-3.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin]** $C_{13}H_9O_2N_3$, Formel II oder III[1]), oder **1'-Anilino-2'.5'-dioxo-2'.5'-dihydro-[pyrrolo-3'.4':2.3-pyridin], N-Anilino-chinolinsäureimid** $C_{13}H_9O_2N_3$, Formel IV („Chinolinylphenylhydrazin"). *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure mit Phenylhydrazin (GHOSH, *Soc.* 115, 1103). — Krystalle. F: 237—238° (Zers.).

2. ***3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-3'.4': 4.5-pyridazin], N.N'-Cinchomeronyl-hydrazin*** $C_7H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-monohydrazid oder dessen Hydrazinsalz auf 365—370° (MEYER, MALLY, *M.* 33, 411). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). F: 365°. Löslich in heißem Eisessig; leicht löslich in verd. Ammoniak.

(N-Ring) CO—NH, CO—NH

**3. 4.6-Dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin, $\omega.\omega'$-Benzal-biuret** $C_9H_9O_2N_3 = OC<^{NH·CH(C_6H_5)}_{NH——CO}>NH$.

**1-Äthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin** $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $OC<^{NH·CH(C_6H_5)}_{NH——CO}>N·C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzal-äthylamin und Kaliumcyanat in Eisessig + wenig Salzsäure unter Kühlung (HALE, LANGE, *Am. Soc.* 41, 387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N_3$.

**1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_7O_2N_3$.**

1. ***3.5-Dioxo-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3.5-Dioxy-6-phenyl-1.2.4-triazin*** $C_9H_7O_2N_3$ = $HN<^{CO——NH}_{CO·C(C_6H_5)}>N$ bezw. $N<^{C(OH)=====N}_{C(OH)·C(C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Phenylglyoxylsäure-semicarbazon mit verd. Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* 159, 84; *A. ch.* [9] 5, 341). — Krystalle (aus Alkohol). F: 262°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Verhält sich beim Titrieren in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure.

**4-Methyl-3.5-dioxo-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{10}H_9O_2N_3$ = $CH_3·N<^{CO——NH}_{CO·C(C_6H_5)}>N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben 2.4-Dimethyl-3.5-dioxo-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (s. u.) beim Erwärmen des Natriumsalzes des 3.5-Dioxo-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazins mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (BOUGAULT, *A. ch.* [9] 5, 342). — F: 205°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

**2.4-Dimethyl-3.5-dioxo-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3·N<^{CO·N(CH_3)}_{CO·C(C_6H_5)}>N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 118° (BOUGAULT, *A. ch.* [9] 5, 342). Löslich in Benzol. Die Krystalle sind triboluminescent.

2. ***4.6-Dioxo-2-phenyl-tetrahydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***4.6-Dioxy-2-phenyl-1.3.5-triazin*** $C_9H_7O_2N_3$ = $HN<^{CO—N}_{CO·NH}>C·C_6H_5$ bezw. $N<^{C(OH)·N}_{C(OH):N}>C·C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen.

---

[1]) Vgl. das analog dargestellte $\alpha.\beta$-Cinchomeronyl-phenylhydrazin *(Hptw. Bd. XXVI, S. 235)*.

**4.6-Diimino-2-phenyl-tetrahydro-1.3.5-triazin** bezw. **4.6-Diamino-2-phenyl-1.3.5-triazin** $C_9H_9N_5 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)—N}{C(:NH)\cdot NH}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\cdot N}{C(NH_2):N}>C\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Cyanguanidin mit Benzonitril im Rohr auf 190—200° (OSTROGOVICH, *R. A. L.* [5] **20** I, 251) oder mit salzsaurem Benzamidin im Rohr auf 220—230° (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 185). Beim Schütteln von Biguanid-sulfat mit Benzoylchlorid und Natronlauge (RACKMANN, *A.* **376**, 181). In geringer Menge beim Erwärmen von essigsaurem Biguanid mit Benzamidin-hydrochlorid (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 252). Beim Destillieren von Guanidin-benzoat (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 186). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 225° (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 185), 222° (R.). Löslich in Alkohol und Äther; löst sich in Wasser bei 22° zu 0,06%, bei Siedetemperatur zu 0,6%; löslich in verd. Salzsäure (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 185, 186). — Läßt sich beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure leicht nitrieren (R.). — $C_9H_9N_5+HCl+H_2O$. Nadeln. Löslich in warmem Wasser (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 186). — Dichromat. Orangerote Nadeln (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 185). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 185). — Pikrat $C_9H_9N_5+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. F: 255—256° (O., *R. A. L.* [5] **20** I, 186), 228° (R.). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.).

2. **3.5-Dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-6-benzyl-1.2.4-triazin** $C_{10}H_9O_2N_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)=N}{C(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Phenylbrenztraubensäure-semicarbazon mit verd. Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 329). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich oder kaum löslich in Chloroform, Äther und Benzol; leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in kalter Alkalicarbonat-Lösung. Verhält sich beim Titrieren in alkoh. Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. Ist schwächer als Kohlensäure. — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung α.α-Dibrom-β-phenyl-propionsäureamid (B., *C. r.* **159**, 632; *A. ch.* [9] **5**, 338).

**4-Methyl-3.5-dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben 2.4-Dimethyl-3.5-dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (s. u.) beim Erwärmen des Kaliumsalzes des 3.5-Dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazins mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 334). — Krystalle. F: 150°. Siedet unzersetzt. Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in kalter Natronlauge und siedender Soda-Lösung. Besitzt nur schwach sauren Charakter. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung Methylamin und Phenylbrenztraubensäure-methylsemicarbazon (B., *C. r.* **160**, 625; *A. ch.* [9] **5**, 335).

**2.4-Dimethyl-3.5-dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—N(CH_3)}{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 96° (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 335). Ist leichter löslich als 4-Methyl-3.5-dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin.

**4-Äthyl-3.5-dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_2H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes des 3.5-Dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazins mit Äthylbromid in Alkohol (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 337). — F: 117° (B., *A. ch.* [9] **5**, 337). — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung Äthylamin und Phenylbrenztraubensäure-äthylsemicarbazon (B., *C. r.* **160**, 626; *A. ch.* [9] **5**, 337).

**3.5-Dioxo-4.6-dibenzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben 3.5-Dioxo-2.4.6-tribenzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin beim Kochen des Kaliumsalzes des 3.5-Dioxo-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazins mit Benzylchlorid in verd. Alkohol (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 331). — F: 161°. Ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als 3.5-Dioxo-2.4.6-tribenzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin; löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit verd. Soda-Lösung die bei 168° und die bei 170° schmelzenden Formen des Phenylbrenztraubensäure-benzylsemicarbazons (Ergw. Bd. XI/XII, S. 459) (B., *C. r.* **160**, 626; *A. ch.* [9] **5**, 332).

**3.5-Dioxo-2.4.6-tribenzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{24}H_{21}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<^{CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)}_{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 108° (BOUGAULT, *A. ch.* [9] 5, 332). Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform und Benzol.

3. **3.5-Dioxo-6-β-phenäthyl-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-6-β-phenäthyl-1.2.4-triazin** $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $HN<^{CO\text{———}NH}_{CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. $N<^{C(OH)\text{===}N}_{C(OH)\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Benzylbrenztraubensäure-semicarbazon mit verd. Alkalilauge (BOUGAULT, *C. r.* 159, 84; *A. ch.* [9] 5, 343). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Verhält sich beim Titrieren in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäureamid (B., *C. r.* 159, 632; *A. ch.* [9] 5, 343).

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N_3$.

**3.5-Dioxo-6-styryl-tetrahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-6-styryl-1.2.4-triazin** $C_{11}H_9O_2N_3$ = $HN<^{CO\text{———}NH}_{CO\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. $N<^{C(OH)\text{===}N}_{C(OH)\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Benzalbrenztraubensäure-semicarbazon mit verd. Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* 159, 84; *A. ch.* [9] 5, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 266°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Verhält sich beim Titrieren in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure..

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N_3$.

1. **1′.4′-Dioxo-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:4.5-triazol]**, **4.5-Phthalyl-1.2.3-triazol** $C_{10}H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel.

**1-Phenyl-4.5-phthalyl-1.2.3-triazol**, „Phenylazimidonaphthochinon" $C_{16}H_9O_2N_3$ = $C_6H_4<^{CO\cdot C\text{———}N}_{CO\cdot C\cdot N(C_6H_5)}>N$. *B.* Aus α-Naphthochinon und Azidobenzol bei 60—65° (WOLFF, *A.* 399, 278). — Hellgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 241°. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, sonst schwer löslich. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge 1-Phenyl-4(oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3-triazol.

**Monoxim** $C_{16}H_{10}O_2N_4$ = $C_6H_4<^{CO\text{———}C\text{———}N}_{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot N(C_6H_5)}>N$ oder $C_6H_4<^{C(:N\cdot OH)\cdot C\text{———}N}_{CO\text{———}C\cdot N(C_6H_5)}>N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1′.4′-dioxo-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:4.5-triazol] mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (WOLFF, *A.* 399, 279). — Fast farblose Nadeln (aus Aceton). F: 232° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in warmer Natronlauge mit gelbroter Farbe. — Wird durch Natronlauge nicht verändert.

2. **2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[chinolino-5′.6′:4.5-pyrimidin]** bezw. **2.6-Dioxy-[chinolino-5′.6′:4.5-pyrimidin]** $C_{11}H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) und Harnstoff beim Zusammenschmelzen (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* 34, 1580). — Gelblichbraunes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Gibt mit diazotiertem Benzidin oder diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung rote Färbungen.

3. **3-Methyl-4-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-pyrazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Methyl-pyrazolon-(5) und Isatin-α-anil in Nitrobenzol bei 150° (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 75). — Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). Sublimiert in violetten Nadeln; der Dampf ist orangefarben. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Xylol, sehr schwer in heißem Wasser; die Lösungen sind carminrot. Löslich in konz. Salzsäure mit carminroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und färbt sich beim Verdünnen mit Wasser carminrot. — Die carminrote Lösung in Alkohol wird beim Versetzen mit Ammoniak, Soda-Lösung, Natronlauge oder Barytwasser entfärbt; beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Anthranilsäure.

**[Indol-(2)]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_{18}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C\text{—}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Isatin-α-anil in siedendem Xylol (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 71). — Fast schwarze Tafeln (aus Nitrobenzol, Xylol oder Eisessig). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther, Ligroin und Wasser. Schwer löslich in konz. Salzsäure; löslich in Natronlauge mit blauer Farbe. — Wird beim Kochen mit Natronlauge in Anthranilsäure und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-aldehyd-(4) gespalten. — Liefert eine hellgelbe Küpe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird beim Verdünnen mit Wasser blaurot.

## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N_3$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_7O_2N_3$.

1. ***[Anthrachinono-2'.3':4.5-triazol], 5.6-Phthalylbenztriazol*** $C_{14}H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.3-Diamino-anthrachinon und Isoamylnitrit in Eisessig auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). Löst sich mit gelblicher Farbe in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure.

2. ***[Anthrachinono-1'.2':4.5-triazol], 4.5(bezw. 6.7)-Phthalyl-benztriazol*** $C_{14}H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon und Natriumnitrit in Schwefelsäure unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). — Fast farblose Nadeln (aus Anilin). Löst sich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

**2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthrachinono-1'.2':4.5-triazol], 2-[Anthrachinonyl-(2)]-4.5-phthalyl-benztriazol** $C_{28}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthraceno-1'.2':4.5-triazol] (S. 23) mit Chromschwefelsäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 250274; *C.* **1912** II, 884; *Frdl.* **11**, 649). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Löst sich in Nitrobenzol mit gelblicher, in konz. Schwefelsäure mit rotgelber, in rauchender Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. — Liefert eine violette Küpe, die Baumwolle gelb färbt. Überführung in einen braunen Küpenfarbstoff durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion: Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 253088; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 650.

**3-Phenyl-3'-brom-[anthrachinono-1'.2':4.5-triazol], 1-Phenyl-4-brom-6.7-phthalyl-benztriazol** $C_{20}H_{10}O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-2-amino-1-anilino-anthrachinon mit Isoamylnitrit in Eisessig (ULLMANN, ILLGEN, *B.* **47**, 382). — Gelbe Nadeln (aus wenig Chromsäure enthaltendem Eisessig). F: 315—316° (korr.). Unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Toluol und Eisessig mit gelber Farbe, leicht in Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Beim Kochen mit Diphenylamin entsteht 4-Brom-1.2-phthalyl-carbazol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 428).

**3-p-Tolyl-3'-brom-[anthrachinono-1'.2':4.5-triazol], 1-p-Tolyl-4-brom-6.7-phthalyl-benztriazol** $C_{21}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6HBr{<}{}^{N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}{>}N$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon mit Natriumnitrit in Schwefelsäure + Essigsäure unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N_3$.

1. **1.5(CO);3.4(CO)-Dibenzoylen-1.2.3-triazolin, 1.1'-Imino-indigo** $C_{16}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Zinksalz des 1.1'-Diamino-indigos(?) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 376) beim Behandeln mit verd. Salzsäure (ALBERT, *A.* **416**, 275, 277). — Violette Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185° (A.). Etwas löslich in Äther, warmem Anilin und warmem Nitrobenzol mit blauer Farbe (A.). — Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht ein Oxim, das sich bei 290° (MAQUENNEscher Block) zersetzt (A., HURTZIG, *B.* **52**, 541). 1.1'-Imino-indigo liefert beim Behandeln mit Schwefelammonium-Lösung eine Leukobase, aus der bei der Einw. von Luft 1.1'-Imino-indigo zurückgewonnen wird (A.). Gibt eine gelbgrüne Hydrosulfit-Küpe, die Wolle und Baumwolle blau färbt (A.). — Hydrochlorid. Wurde nicht ganz rein erhalten. Violette Krystalle (A.). Leicht löslich in Wasser. Färbt Wolle violett. — $2C_{16}H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (A.). — Oxalat. Sehr schwer löslich in Wasser (A.).

**N-Acetylderivat** $C_{18}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{matrix} CO\text{—}C & = & C\cdot CO \\ C_6H_4\cdot N\cdot & N(CO\cdot CH_3) & \cdot N\cdot C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.1'-Imino-indigo und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 541). — Blaue, violett schimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

2. **2-[3-Oxo-isoindolinyliden-(1)-methyl]-chinazolon-(4), 3-[4-Oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-phthalimidin** $C_{17}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 1.3-Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-isoindolin (Syst. No. 4187) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalimid und 2-Methyl-chinazolon-(4) in Gegenwart einer geringen Menge Zinkchlorid auf 220° bis 240° (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 196). — Orangebraune Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 250° zu sublimieren, sintert unter Zersetzung bei ca. 338° (unkorr.) und schmilzt völlig bei ca. 349° (unkorr.). Leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Isoamylalkohol, schwer löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. — Kaliumsalz. Orangebraun. Schwer löslich.

3. **[Indol-(3)]-[2-benzyl-imidazol-(4 bezw. 5)]-indigo** $C_{18}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzylglyoxalidon (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 258) und Isatin in heißem Eisessig (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 57). — Dunkelkupferfarbene Blättchen (aus Eisessig). Löslich in Alkalilaugen. — Gibt eine gelbliche Küpe.

### 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N_3$.

**3-[Anthrachinonyl-(2)]-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{25}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel (R = H), bezw. desmotrope Form.

$$\text{(Naphthalin)}\begin{matrix}=N-CH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\\ -N-N\cdot R\end{matrix}$$

**2-Phenyl-3-[anthrachinonyl-(2)]-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{31}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel (R = $C_6H_5$). Über eine Verbindung, der ursprünglich diese Konstitution zugeschrieben wurde, vgl. den Artikel 1-Anilino-2-[anthrachinonyl-(2)]-[naphtho-2'.1':4.5-imidazol] (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 397).

# C. Trioxo-Verbindungen.

## 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

**2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure** bezw. **2.4.6-Trioxy-1.3.5-triazin, Cyanursäure** $C_3H_3O_3N_3 = OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\begin{matrix}N:C(OH)\\N\cdot C(OH)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 239)*. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelsäurehydrat $H_2SO_4 + 1H_2O$: VENABLE, MOORE, *Am. Soc.* **39**, 1752; kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 281. — *V.* Cyanursäure wurde in verschiedenen amerikanischen Sand- und Lehmböden gefunden (WALTERS, WISE, *Am. Soc.* **39**, 2472). — *B.* Beim Erwärmen von Pyroguanazol (Syst. No. 4187) mit überschüssiger alkalischer Permanganat-Lösung (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2735). Beim Behandeln von 2.4.6-Tricyan-1.3.5-triazin (S. 91) mit Wasser (OTT, *B.* **52**, 663). Aus Allantoin bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung bei 80—90° (V., Mo.). Aus dem Natriumsalz der Allantoxansäure beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung (V., *Am. Soc.* **40**, 1117; vgl. Mo., THOMAS, *Am. Soc.* **40**, 1120, 1124) sowie beim Erhitzen mit Bromwasser (Mo., TH.). Zur Bildung aus Harnstoff und aus Biuret durch Erhitzen vgl. WERNER, *Soc.* **103**, 1010, 2275. Entsteht in beträchtlicher Menge neben anderen Produkten bei 1-stdg. Kochen von Harnstoff mit Acetanhydrid (BÖESEKEN, LANGEZAAL, *R.* **29**, 332). Bei der Einw. von 28%igem wäßrigem Ammoniak auf Carbonyldiurethan (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1004). Beim Lösen von Carbäthoxybiuret in verd. Natronlauge oder Ammoniak und Fällen mit Säure (DAINS, G., K.). Aus Carbonyldiharnstoff beim Aufbewahren in stark alkalischer Lösung (V.). — Zur *Darstellung* von Cyanursäure aus Harnstoff durch Erhitzen in einer Chlor-Atmosphäre vgl. BÉHAL, *Bl.* [4] **15**, 149, 156.

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 408. Löst sich bei 20° in ca. 200 Tln. Wasser; bildet leicht übersättigte Lösungen (BÖESEKEN, LANGEZAAL, *R.* **29**, 335). Unlöslich in Methanol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (VENABLE, MOORE, *Am. Soc.* **39**, 1752). Dichte und Viscosität einer 3,2%igen Lösung in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 35°: WIGTHMAN, JONES, *Am.* **46**, 103. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Borsäure: BÖE., *R.* **37**, 147. — *Nachweis* als p-Nitro-benzylderivat der Iso(?)-cyanursäure (F: 284°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1733. — $Na_2Cu(C_3H_2O_3N_3)_4 + 2H_2O$. Violette Krystalle (LEY, WERNER, *B.* **46**, 4041, 4048). — $Sr(C_3H_2O_3N_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert an der Luft einen Teil des Krystallwassers (BÖE., LA.).

*A. Funktionelle Derivate der Cyanursäure.*

*1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxo-Gruppen entstanden sind.*

**4.6-Dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-monoimid** bezw. **2.4-Dioxy-6-amino-1.3.5-triazin** $C_3H_4O_2N_4 = OC<\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH_2)\\N-C(OH)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Melanurensäure, Ammelid** *(S. 243)*. *B.* Bildung von Melanurensäure bei der Elektrolyse eines Gemisches von Benzol, konz. Ammoniak und Ammoniumcarbonat: FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2014. Entsteht neben anderen

Produkten beim Erhitzen von Harnstoff oder Biuret auf 195—205° (WERNER, *Soc.* **103**, 2276). Durch Erhitzen von Cyanurbromid mit Harnstoff auf ca. 150° (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1012; v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 536; W., *Soc.* **103**, 2281). Neben Xanthin beim Erhitzen von Harnsäure mit wasserfreier Oxalsäure in Glycerin auf 200° (SUNDWIK, *H.* **76**, 488). — Wird beim Erhitzen mit 15%iger Salzsäure im Rohr auf 140—150° vollständig in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt (W.).

**6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-diimid** bezw. **2-Oxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_3H_5ON_5$ = $HN\!:\!C<\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\NH\text{——}CO\end{matrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH_2)\\N-C(OH)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Ammelin** *(S. 244)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dicyandiamid mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2337). Beim Kochen von Diguanid mit Kohlensäurediäthylester in Alkohol (RACKMANN, *A.* **376**, 166, 179). — Unlöslich in Essigsäure (R.; vgl. dazu SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **9**, 702; **11**, 46). — Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 130° 6-Oxo-2.4-dihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 75) (ST., K.). — Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388).

**2.4.6-Triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isomelamin** bezw. **2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin, Melamin, Cyanuramid** $C_3H_6N_6$ = $HN\!:\!C<\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\NH\cdot C(:NH)\end{matrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH_2)\\N\cdot C(NH_2)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 245)*. *B.* In geringer Menge bei der Polymerisation von Cyanamid in Gegenwart von Säuren (WERNER, *Soc.* **107**, 721). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dicyandiamid mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2337). — Krystallographisches: HEYDRICH, *Z. Kr.* **48**, 279. $D^{14}$: 1,573 (H.). Brechungsindices: H. — Wird durch Natriumhypobromit-Lösung langsam unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt (v. CORDIER, *M.* **35**, 36). Beim Zusammenschmelzen mit Natriumamid und Kohle entsteht bei 350—600° Dinatriumcyanamid, bei 750—850° Natriumcyanid (ASHCROFT, D. R. P. 252156; *C.* **1912** II, 1587; BRÄUER, D'ANS, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie [Berlin 1922], Bd. I, Tl. 2, S. 1941, 2086). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150° $N^2.N^4.N^6$-Triaminomelamin (S. 75) (ST., KRAUCH). Beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid auf 250—350° entsteht Guanidinrhodanid (Stickstoffwerke, D. R. P. 222552; *C.* **1910** II, 120; *Frdl.* **10**, 105). — Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 268° (W.) und verkohlt bei ca. 300° (KRALL, *Soc.* **103**, 1385). Sehr schwer löslich (KRALL).

**2.4.6-Tris-[2-chlor-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-[2-chlor-anilino]-1.3.5-triazin, $N^2.N^4.N^6$-Tris-[2-chlor-phenyl]-melamin** $C_{21}H_{15}N_6Cl_3$ = $C_6H_4Cl\cdot N\!:\!C<\begin{matrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4Cl)\\NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4Cl)\end{matrix}>NH$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH\cdot C_6H_4Cl)\\N\cdot C(NH\cdot C_6H_4Cl)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Cyanurbromid in siedendem Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 533). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 161°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — $2C_{21}H_{15}N_6Cl_3 + 2HCl + 2H_2O$. Prismen.

**2.4.6-Tris-[2.4-dichlor-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-[2.4-dichlor-anilino]-1.3.5-triazin, $N^2.N^4.N^6$-Tris-[2.4-dichlor-phenyl]-melamin** $C_{21}H_{12}N_6Cl_6$ = $C_6H_3Cl_2\cdot N\!:\!C<\begin{matrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_3Cl_2)\\NH\cdot C(:N\cdot C_6H_3Cl_2)\end{matrix}>NH$ bezw. $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH\cdot C_6H_3Cl_2)\\N\cdot C(NH\cdot C_6H_3Cl_2)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und Cyanurbromid in siedendem Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 533). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2.4.6-Tris-[3-nitro-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-[3-nitro-anilino]-1.3.5-triazin, $N^2.N^4.N^6$-Tris-[3-nitro-phenyl]-melamin** $C_{21}H_{15}O_6N_9$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\!:\!C<\begin{matrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\\NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\end{matrix}>NH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\\N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Cyanurbromid in siedendem Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 534). — Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln.

**2.4.6-Tris-α-naphthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-α-naphthyl-amino-1.3.5-triazin, N²·N⁴·N⁶-Tri-α-naphthyl-melamin** $C_{33}H_{24}N_6$ = $C_{10}H_7\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)}_{NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)}>NH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot C_{10}H_7)}_{N\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 248)*. *B.* Aus α-Naphthylamin und Cyanurbromid in Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 534). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

**2.4.6-Tris-[2-carbomethoxy-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-[2-carbomethoxy-anilino]-1.3.5-triazin, N²·N⁴·N⁶-Tris-[2-carbomethoxy-phenyl]-melamin** $C_{27}H_{24}O_6N_6$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)}_{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)}_{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt vielleicht einer von MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 825 beim Erhitzen von 2-Cyanamino-benzoesäuremethylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 543) auf 100° erhaltenen, nicht näher untersuchten Verbindung (F: ca. 160°; löslich in Alkohol und Säuren, unlöslich in Alkalilaugen) zu.

**2.4.6-Tris-[2-carbäthoxy-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-[2-carbäthoxy-anilino]-1.3.5-triazin, N²·N⁴·N⁶-Tris-[2-carbäthoxy-phenyl]-melamin** $C_{30}H_{30}O_6N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}_{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>NH$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}_{N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt vielleicht einer von MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 826 beim Erhitzen von 2-Cyanamino-benzoesäureäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 543) auf 100° erhaltenen, nicht näher untersuchten Verbindung (F: 190°; löslich in Alkohol und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalilaugen) zu.

**6-Oxo-2.4-dihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-dihydrazid** bezw. **2-Oxy-4.6-dihydrazino-1.3.5-triazin** $C_3H_7ON_7$ = $H_2N\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot NH_2)}_{NH\text{———}CO}>NH$ bezw. $H_2N\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot NH_2)}_{N\text{———}C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Ammelin mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 130° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2339). — Prismen (aus Wasser). Ist bei 340° noch nicht geschmolzen.

**6-Oxo-2.4-bis-benzalhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-bis-benzalhydrazid** bezw. **2-Oxy-4.6-bis-benzalhydrazino-1.3.5-triazin** $C_{17}H_{15}ON_7$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5)}_{NH\text{———}CO}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)}_{N\text{———}C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2.4-dihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin und Benzaldehyd in Wasser (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 315°.

**2.4.6-Trihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Trihydrazino-1.3.5-triazin, N²·N⁴·N⁶-Triamino-melamin, Cyanurhydrazid** $C_3H_9N_9$ = $H_2N\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot NH_2)}_{NH\cdot C(:N\cdot NH_2)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot NH_2)}_{N\cdot C(NH\cdot NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 248)*. *B.* Beim Eintragen von Cyanurbromid in eine ca. 10%ige Hydrazin-Lösung (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 532). Beim Erhitzen von Melamin mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **46**, 2338). — Nadeln (aus Wasser). F: 287° (ST., K.), oberhalb 300° (v. M., N.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (ST., K.). Löst sich in verd. Säuren und ist durch Alkalien wieder fällbar (ST., K.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (ST., K.). Spaltet beim Kochen mit Wasser Hydrazin ab (v. M., N.). Liefert beim Erhitzen mit 2 Tln. Benzaldehyd in Alkohol auf 150° 2.4-Dihydrazono-6-benzalhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 76) (v. M., N.).

**2.4.6-Tris-phenylhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4.6-Tris-phenyl-hydrazino-1.3.5-triazin, N²·N⁴·N⁶-Trianilino-melamin, Cyanurphenylhydrazid** $C_{21}H_{21}N_9$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<^{NH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{NH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C<^{N:C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{N\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 248)*. *B.* Aus Cyanurbromid und Phenylhydrazin in Äther (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 533).

**2.4-Dihydrazono-6-benzalhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin** bezw. **2.4-Dihydrazino-6-benzalhydrazino-1.3.5-triazin, $N^2.N^4$-Diamino-$N^6$-benzalamino-melamin** $C_{10}H_{13}N_9 = H_2N\cdot N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C({:}N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)}{NH\text{———}C({:}N\cdot NH_2)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{:}C(NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)}{N\text{———}C(NH\cdot NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin mit 2 Tln. Benzaldehyd in Alkohol auf 150° (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 533). — Schmilzt noch nicht bei 300°.

*2. Derivate der Cyanursäure, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bezw. der NH-Gruppen und der Oxo-Gruppen.*

**Isocyanursäure-dimethylester, Dimethylisocyanursäure, „Dimethylcyanursäure"** $C_5H_7O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{NH\text{——}CO}>N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form *(S. 249).* — $Cu(C_5H_6O_3N_3)_2 + 2NH_3$. *B.* Beim Fällen einer Lösung von Dimethylcyanursäure in verd. Ammoniak (auf 1 Mol Säure ca. 4 Mol $NH_3$) mit Kupfersulfat (LEY, WERNER, *B.* **46**, 4048). Rotviolette Krystalle. Wird in $NH_3$-Atmosphäre blau und nimmt an der Luft wieder die ursprüngliche Farbe an.

**Isocyanursäure-trimethylester, Trimethylisocyanurat, Trimethylisocyanursäure, „Trimethylcyanursäure"** $C_6H_9O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>N\cdot CH_3$ *(S. 249). B.* Beim Erhitzen von Trimethylcyanurat mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BIILMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 506). — F: 176—177° (BI., BJE.), 177° (WERNER, *Soc.* **115**, 1098).

**1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Trimethyl-isomelamin** $C_6H_{12}N_6 = HN{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot C({:}NH)}{N(CH_3)\cdot C({:}NH)}>N\cdot CH_3$ *(S. 250). B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Cyanamid in eisgekühlter verdünnter Natronlauge (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3164).

**Isocyanursäure-monophenylester, Phenylisocyanursäure** $C_9H_7O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 251). B.* Beim Lösen von ω-Phenyl-ω'-carbäthoxy-biuret (Ergw. Bd. XI/XII, S. 234) in verd. Natronlauge und Fällen mit Säure (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1008). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Urethan auf 130° (D., G., K.). — F: 290—300°.

**Isocyanursäure-triphenylester, Triphenylisocyanurat, Triphenylisocyanursäure** $C_{21}H_{15}O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 253). B.* Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Oxalester auf 220—230° (BAILEY, McPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1338). — Krystalle (aus Eisessig). F: 281°.

**1.3.5-Triphenyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Triphenyl-isomelamin** $C_{21}H_{18}N_6 = HN{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C({:}NH)}{N(C_6H_5)\cdot C({:}NH)}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 253). B.* Beim Lösen von Thiocarbanilsäureazid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 249) in heißem Xylol (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 312)[1]).

**Isocyanursäure-mono-o-tolylester, o-Tolyl-isocyanursäure** $C_{10}H_9O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Lösen von ω-o-Tolyl-ω'-carbäthoxy-biuret (Ergw. Bd. XI/XII, S. 382) in verd. Natronlauge und Fällen mit Säure (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1009). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. — $AgC_{10}H_8O_3N_3$. Krystallines Pulver.

**Isocyanursäure-tribenzylester, Tribenzylisocyanurat, Tribenzylisocyanursäure** $C_{24}H_{21}O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 255). B.* Beim Kochen von Trimethylcyanurat mit Benzylbromid (BIILMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 506). Beim Erhitzen von Tribenzylcyanurat mit Benzylbromid im Rohr auf 150—200° (BI., BJE.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

[1]) Entsteht dabei wahrscheinlich in Form der additionellen Verbindung mit Phenylcyanamid; vgl. *Hptw. Bd. XXVI, S. 253* und ARNDT, *A.* **384**, 350 (Beilstein-Redaktion).

**Isocyanursäure-mono-α-naphthylester, α-Naphthyl-isocyanursäure** $C_{13}H_9O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Lösen von ω-α-Naphthyl-ω'-carbäthoxy-biuret (Ergw. Bd. XI/XII, S. 527) in Alkalilauge und Fällen mit Säure (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — F: oberhalb 290°.

**Isocyanursäure-mono-β-naphthylester, β-Naphthyl-isocyanursäure** $C_{13}H_9O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — F: 290—291°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**Isocyanursäure-tris-azidomethylester, Tris-azidomethyl-isocyanurat, 1.3.5-Tris-azidomethyl-isocyanursäure** $C_6H_6O_3N_{12} = OC<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot N_3)\cdot CO\\ N(CH_2\cdot N_3)\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot N_3$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung $[C_2H_2ON_4]_x$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 17) zu.

*B. Schwefelanalogon der Cyanursäure.*

**4.6-Diimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin, Monothioisocyanursäure-diimid** bezw. **4.6-Diamino-2-mercapto-1.3.5-triazin** $C_3H_5N_5S = HN:C<\begin{smallmatrix}NH\text{———}CS\\ NH\cdot C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N{=}C(SH)\\ N\cdot C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Thioammelin** *(S. 257)*. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Diguanid (Ergw. Bd. III/IV, S. 44) in alkoh. Lösung (RACKMANN, *A.* **376**, 180).

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N_3$.

**Lactam der 4-Amino-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), Lactam der 5-Amino-hydantoin-carbonsäure-(5)** $C_4H_3O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix}C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$.

**Lactam der 1.3-Dimethyl-5-amino-hydantoin-carbonsäure-(5)** $C_6H_7O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix}C\cdot N(CH_3)\\ OC\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde, s. bei 1.3-Dimethyl-kaffolid (Syst. No. 4673).

**Lactam der 1.3-Diäthyl-5-amino-hydantoin-carbonsäure-(5)** $C_8H_{11}O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix}C\cdot N(C_2H_5)\\ OC\cdot N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CO$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde, s. bei 1.3-Diäthyl-kaffolid (Syst. No. 4673).

## 3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N_3$.

**Trioxo-Verbindungen $C_6H_5O_3N_3$.**

1. ***3'.5'-Dioxo-4'-formyl-4.5-dihydro-[cyclopenteno-1'.2':4.5-triazol], 4.5-Formylmalonyl-$\Delta^2$-1.2.3-triazolin*** $C_6H_5O_3N_3 = \begin{smallmatrix}N\text{——}CH\cdot CO\\ \| \qquad\quad | \\ N\cdot NH\cdot CH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CHO$.

**1-Phenyl-4.5-formylmalonyl-1.2.3-triazolin (?)** („Phenylazimidopentionaldehyd") $C_{12}H_9O_3N_3 = \begin{smallmatrix}N\text{————}CH\cdot CO\\ \| \qquad\qquad | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CHO$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in Form seiner Salze beim Behandeln des entsprechenden Anils (S. 78) mit verd. Alkalilauge bei Gegenwart von etwas Alkohol (WOLFF, *A.* **399**, 289, 291). — Der aus seinen Salzen durch Säuren in Freiheit gesetzte Aldehyd zerfällt sofort unter Stickstoff-

Entwicklung. Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) und 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5). — $NaC_{12}H_8O_3N_3 + H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 120°. In Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als das Kaliumsalz. — $KC_{12}H_8O_3N_3 + {}^1/_2H_2O$. Prismen (aus 70%igem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**Anil** $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = N——CH·CO / N·N(C₆H₅)·CH·CO >CH·CH:N·C₆H₅ (?) bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *A.* **399**, 287. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Azidobenzol mit p-Chinon in Benzol auf 55—60° (W., *A.* **394**, 73, 84). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 157° und 160° unter Zersetzung (W., *A.* **394**, 85). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol (W., *A.* **394**, 85). Löslich in ca. 50 Tln. heißem Aceton oder Chloroform (W., *A.* **399**, 291). — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Xylol oder Anilin oder beim Stehenlassen der alkoh. Lösung mit Kaliumcyanid oder Natriumsulfit und nachfolgenden Einleiten von Kohlendioxyd 3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1)-anil(?) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 435) (W., *A.* **394**, 85; **399**, 289, 294). Geht bei der Oxydation in 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) und 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) über (W., *A.* **394**, 85). Beim Stehenlassen in Eisessig erhält man die Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (s. u.) (W., *A.* **399**, 290, 295). Ist in wenig Natronlauge oder Ammoniak zunächst unverändert löslich; geht bei längerer Einw. von Alkalilauge unter Abspaltung von Anilin in das Alkalisalz des 1-Phenyl-4.5-formylmalonyl-1.2.3-triazolins über (W., *A.* **394**, 85; **399**, 288, 291).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$. *B.* Beim Stehenlassen des Anils (s. o.) in Eisessig (WOLFF, *A.* **399**, 295). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Methanol). F: ca. 186° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäure eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_2N_2$ [bräunliche Tafeln; F: ca. 300°]. Liefert beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol die Verbindung $C_{12}H_9O_3N$ (s. u.) und Anilin.

Verbindung $C_{12}H_9O_3N$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (s. o.) beim Erhitzen für sich auf 190—200° oder beim Erwärmen mit Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol (WOLFF, *A.* **399**, 296). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 234°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und kaltem Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Löslich in Soda-Lösung.

**Semicarbazon** $C_{13}H_{12}O_3N_6$ = N——CH·CO / N·N(C₆H₅)·CH·CO >CH·CH:N·NH·CO·NH₂(?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-4.5-formylmalonyl-1.2.3-triazolins und Semicarbazid in warmem Alkohol (WOLFF, *A.* **399**, 293). — $NaC_{13}H_{11}O_3N_6 + 2{}^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Wird durch verd. Säuren zersetzt.

2. ***2.6.5′-Trioxo-1.2.3.6.4′.5′-hexahydro-[pyrrolo-2′.3′:4.5-pyrimidin]*** $C_6H_5O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cyanbernsteinsäurediäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 196). — Bräunliches Pulver. Wird bei 295° dunkel, schmilzt nicht unterhalb 320°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

HN—CO
OC C·CH₂>CO
HN—C·NH

## 4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N_3$.

**3.5-Dioxo-6-[campheryliden-(3)]-hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{13}H_{17}O_3N_3$, Formel I.

**5-Oxo-3-thion-6-[campheryliden-(3)]-hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{13}H_{17}O_2N_3S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen des Monothiosemicarbazons der Campheroxalsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1510). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 181—182°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in warmer Kalilauge.

I. HN<CO·NH / CO—C>NH ═ C >C₈H₁₄ (OC)

II. HN<CS·NH / CO—C>NH ═ C >C₈H₁₄ (OC)

# D. Tetraoxo-Verbindungen.

## 1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

**ω.ω'-Oxalyl-biuret** $C_4H_3O_4N_3 = \begin{matrix} OC\cdot NH\cdot CO \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix} > NH$.

**ω.ω'-Oxalyl-biguanid** $C_4H_5O_2N_5 = \begin{matrix} OC\cdot NH\cdot C(:NH) \\ OC\cdot NH\cdot C(:NH) \end{matrix} > NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Biguanid mit Oxalsäurediäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (RACKMANN, *A.* **376**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Säuren Biguanidoxalsäure.

**ω-[4-Äthoxy-phenyl]-ω.ω'-oxalyl-biguanid(?)** $C_{12}H_{13}O_3N_5 = \begin{matrix} OC\cdot NH\text{------------}C(:NH) \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH) \end{matrix} > NH(?)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von ω-[4-Äthoxy-phenyl]-biguanid mit Oxalsäurediäthylester in Alkohol (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 402). — Gelbe Krystalle. F: 195—196° (Zers.). Sehr schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

## 2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N_3$.

**5-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-barbitursäure ([2.4-Dioxy-pyrimidin-(5)]-[indol-(2)]-indigo)** $C_{12}H_7O_4N_3 = OC<\begin{matrix} NH\cdot CO \\ NH\cdot CO \end{matrix}>C:C<\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Barbitursäure mit Isatin-α-anil in Acetanhydrid (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 78). — Orangerote, metallglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Nitrobenzol, Benzoesäureäthylester und Chinolin mit orangeroter Farbe, sonst unlöslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in konz. Salzsäure mit carminroter Farbe. — Wird beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Anthranilsäure völlig zersetzt.

# E. Hexaoxo-Verbindungen.

HN—CO
OC   CO
       NH
OC   CO
HN—CO

**Mellitsäuretriimid, Paramid** $C_{12}H_3O_6N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 262)*. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 499). Löslich in 2000 Tln. Chinolin von 200° (MEY., ST.). Aus der Lösung in siedendem Chinolin scheiden sich gelbe Nadeln aus, die die empirische Zusammensetzung des Paramids besitzen, in konz. Schwefelsäure und in Ammoniak löslich sind und in der ammoniakalischen Lösung schließlich in Mellitsäure übergehen (MEY., ST.). Läßt man konzentriertes wäßriges oder absolut-ätherisches Ammoniak längere Zeit auf Paramid einwirken, so erhält man als Hauptprodukt die additionelle Verbindung $C_{12}H_3O_6N_3 + 2NH_3$ (s. u.) (MEY., ST.). Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak bei 0° und sofortigem Ansäuern dimolekulare Paramidsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 598); nur bei einem Versuch wurde mit Ammoniak statt dieser das Monoamid des Mellitsäure-1.2;3.4-diimids (Paramidsäure; Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 598) erhalten (MUMM, *A.* **411**, 259). Bei der Destillation mit Natronlauge werden nur 2 Mol Ammoniak leicht abgespalten (MUMM). Paramid geht bei tagelangem Kochen mit Wasser unter Bildung saurer Salze der Mellitsäure in Lösung (MEY., ST.). — $C_{12}H_3O_6N_3 + 2NH_3$. Blaßgelbes, unschmelzbares Pulver, das sich am Licht blau färbt (MEY., ST.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung. Spaltet schon unterhalb 100° 2 Mol Ammoniak wieder ab unter Bildung von Paramid.

**Trimethylparamid** $C_{15}H_9O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von mellitsaurem Methylamin auf 200° (H. MEYER, STEINER, *B.* **45**, 3676; *M.* **35**, 505; MUMM, *A.* **411**, 247). Aus 1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-acetyl-pyrrolidin bei kurzem Kochen mit wenig Wasser (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3150, 3154; MUMM, *A.* **411**, 248). — Nadeln (aus Chlorbenzol, Benzoesäureester, Eisessig oder Acetophenon). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (MUMM, B., *B.* **45**, 3154; MUMM, *A.* **411**, 249), leicht löslich in heißem Chlorbenzol (MEY., ST., *B.* **45**, 3676). — Liefert beim Erhitzen auf weit über 200° unter teilweiser Verkohlung die Verbindung $C_{12}H_8O_4N_2$ (s. u.) (MEY., ST., *M.* **35**, 403, 506). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure teilweise, beim Kochen mit verd. Kalilauge vollständig in Methylamin und Mellitsäure (MEY., ST., *B.* **45**, 3676; *M.* **35**, 161, 506).

$CH_3\cdot N$ — CO; OC, CO, $>N\cdot CH_3$; OC, CO; $CH_3\cdot N$ — CO

Verbindung $C_{12}H_8O_4N_2$ („stabiles asymm. Pyromellitsäure-bis-methylimid“), vielleicht Formel I oder II. *B.* Aus Trimethylparamid beim Erhitzen auf weit über 200°

I. $O<\begin{matrix}CO\\C(:N\cdot CH_3)\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>O$ II. $O<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>O$

oder im Vakuum auf 250° (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 403, 506). — Gelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: ca. 370° (unkorr.).

**Triphenylparamid** $C_{30}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 262*). *B.* Beim Kochen von Mellitsäuretrianhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 815) mit der berechneten Menge Anilin (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 504).

$C_6H_5\cdot N$ — CO; OC, CO, $>N\cdot C_6H_5$; OC, CO; $C_6H_5\cdot N$ — CO

# F. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

**5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-oxo-1.2.4-triazolin, 5(bezw. 3)-Oxy-1.2.4-triazolon-(3 bezw. 5) (Urazol)** $C_2H_3O_2N_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C=\!=N\\HN\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C\text{——}NH\\N\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, S. 56.

**1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5)** bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-äthoxy-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot C\text{——}NH\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot C\text{——}N\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 262*). F: 149—150° (BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 530).

**4-Methyl-1-phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot C\text{——}N\cdot CH_3\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (*S. 263*). *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) und Dimethylsulfat in Kalilauge bei 60° (BRUNEL, ACREE, *Am.* **43**, 530). — Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

**1.4-Diphenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot O\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und Schütteln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 577). — Blätter (aus Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und in Äther.

**1-Phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolon-(5)** $C_9H_9O_3N_3S$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot SO_2\cdot C\text{——}NH\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) mit alkal. Permanganat-Lösung (ESSLINGER, ACREE,

*Am. Soc.* **37**, 187). — F: 206—207° (E., A.). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkylhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln je nach Art des Alkylhalogenids, des Salzes und des Lösungsmittels wechselnde Mengen N- und O-Alkylverbindungen (LUBS, A., *Am. Soc.* **39**, 954). Methylierung mit Diazomethan in Alkohol-Äther: L., A. — $AgC_9H_8O_3N_3S$. Pulver (E., A.).

**1-Phenyl-3-äthylmercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{10}H_{11}ON_3S$ =
$C_2H_5\cdot S\cdot C$————NH
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 263)*. Kinetik der Bildung aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidins und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: NIRDLINGER, ROGERS, ACREE, *Am.* **49**, 117; CHANDLER, A., *Ph. Ch.* **91**, 608.

**1-Phenyl-3-äthylsulfon-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ =
$C_2H_5\cdot SO_2\cdot C$——— NH
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-äthylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) mit alkal. Permanganat-Lösung (ESSLINGER, ACREE, *Am. Soc.* **37**, 188). — F: 199,5—200°. — $AgC_{10}H_{10}O_3N_3S$. Beständig.

**1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin** bezw. **1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-amino-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{14}N_4S$ =
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$ == N
$C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}NH$ bezw.
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$ N
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH_2$ *(S. 264)*. F: 116° (FROMM, *A.* **394**, 274).

**1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-benzimino-1.2.4-triazolin** bezw. **1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-benzamino-1.2.4-triazol** $C_{22}H_{18}ON_4S$ =
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$ — N
$C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$===N
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-benzimino-5-thion-1.2.4-triazolidin mit Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 275). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161°.

**1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-phenylhydrazono-1.2.4-triazolin** bezw. **1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-phenylhydrazino-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{19}N_5S$ =
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$ ——— NH
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$ —— N
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$
bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus dem Monobenzoylderivat des 1-Phenyl-3-thiourazol-phenylhydrazons-(5) (S. 62) bei längerem Kochen mit Benzylchlorid und überschüssiger Alkalilauge (FROMM, *A.* **394**, 277). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

**4-Methyl-1-phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ =
$CH_3\cdot SO_2\cdot C$————$N\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolons-(5) mit Methyljodid und 40%igem Alkohol im Rohr auf 100° (ESSLINGER, ACREE, *Am. Soc.* **37**, 187; LUBS, A., *Am. Soc.* **39**, 954, 956). — Pulver (aus verd. Alkohol). F: 94—95°.

**4-Äthyl-1-phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{11}H_{13}O_3N_3S$ =
$CH_3\cdot SO_2\cdot C$————$N\cdot C_2H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (LUBS, ACREE, *Am. Soc.* **39**, 954, 956). — F: 116°.

**4-Äthyl-1-phenyl-3-äthylsulfon-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{12}H_{15}O_3N_3S$ =
$C_2H_5\cdot SO_2\cdot C$————$N\cdot C_2H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-äthylsulfon-1.2.4-triazolons-(5) und Äthyljodid in siedendem Alkohol (ESSLINGER, ACREE, *Am. Soc.* **37**, 188). — F: 74—75°.

**1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{15}H_{13}ON_3S$ =
$CH_3\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ *(S. 265)*. *B.* Beim Behandeln der höherschmelzenden Formen des Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] (BUSCH, *B.* **45**, 81), des Dithiokohlensäure-methylester-benzylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] (B., *J. pr.* [2] **93**, 35) oder des Dithiokohlensäure-methylester-carbäthoxymethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] (B., *J. pr.* [2] **93**, 48) mit alkoh. Kalilauge. — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol) oder Nadeln (aus verd. Alkohol).

**1.4 - Diphenyl - 3 - äthylmercapto - 1.2.4 - triazolon - (5)** $C_{16}H_{15}ON_3S$ =
$C_2H_5\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf S-Äthyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid in Toluol in Gegenwart von Pyridin (Busch, *B.* **45**, 80). Beim Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] mit alkoh. Kalilauge auf 50—60° (B., *B.* **45**, 79). Aus dem Kaliumsalz des 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidins und Äthyljodid in Alkohol (B., *B.* **45**, 79). — Nadeln. F: 111—112°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Indifferent gegen Säuren und Alkalilaugen.

**1.4 - Diphenyl - 3 - benzylmercapto - 1.2.4 - triazolon - (5)** $C_{21}H_{17}ON_3S$ =
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
*(S. 265)*. *B.* Beim Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-methylester-benzylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Busch, Cornelius, *J. pr.* [2] **93**, 33). Aus der höherschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-benzylester-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazons] beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 37). Aus 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin und Benzylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

**1.4 - Diphenyl - 3 - [2 - nitro - benzylmercapto] - 1.2.4 - triazolon - (5)** $C_{21}H_{16}O_3N_4S$ =
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Aus Dithiokohlensäure-methylester-[2-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazon] beim Kochen mit Alkohol oder besser beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Busch, Cornelius, *J. pr.* [2] **93**, 38, 39). Aus der niedrigerschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-[2-nitro-benzylester]-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazons] und der berechneten Menge alkoh. Kalilauge in Pyridin + Alkohol bei 50—60° (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 41). Aus dem Kaliumsalz des 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidins und 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 38). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

**1.4 - Diphenyl - 3 - [4 - nitro - benzylmercapto] - 1.2.4 - triazolon - (5)** $C_{21}H_{16}O_3N_4S$ =
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Bei gelindem Erwärmen der höherschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazons] mit alkoh. Kalilauge (Busch, *B.* **45**, 84). Bei der Einw. von Alkali auf Dithiokohlensäure-äthylester-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazon] (B., Cornelius, *J. pr.* [2] **93**, 37). Aus der niedrigerschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-benzylester-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazons] bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 36). In geringer Menge beim Stehenlassen der höherschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-[2-nitro-benzylester]-[4-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazons] mit 1 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 40). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf das Kaliumsalz des 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidins (B., *B.* 45, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (B., *B.* **45**, 84). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Äther (B., *B.* **45**, 84).

**Bis-[1.4-diphenyl-5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)-mercapto]-methan** $C_{29}H_{22}O_2N_6S_2$ =
$CH_2$[$-S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$]$_2$
. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester mit Methylenjodid in alkalisch-alkoholischer Lösung (Busch, Cornelius, *J. pr.* [2] **93**, 43). Bei der Einw. von Methylenjodid auf 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin in Gegenwart der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 44). — Prismen (aus Pyridin + Alkohol). F: 215°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**1.4-Diphenyl-3-[carboxy-methylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5), S-[1.4-Diphenyl-5 - oxo - 1.2.4 - triazolinyl - (3)] - thioglykolsäure** $C_{16}H_{13}O_3N_3S$ =
$HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C$————$N\cdot C_6H_5$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Beim Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form des Dithiokohlensäure-methylester-carbäthoxymethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons] mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Busch, Cornelius, *J. pr.* [2] **93**, 46). Beim Behandeln von 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin mit Chloressigester in Alkohol bei Gegenwart der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und Erwärmen des entstandenen Äthylesters mit

alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (B., C., *J. pr.* [2] **93**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Löslich in verd. Ammoniak.

**Äthylester** $C_{18}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & & \end{matrix}$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (BUSCH, CORNELIUS, *J. pr.* [2] **93**, 47). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther.

**Bis-[1.4-diphenyl-5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid** $C_{28}H_{20}O_2N_6S_2$ = $\left[\begin{matrix} -S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & & \end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 581). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 197°. Schwer löslich.

**1.4-Diphenyl-3-mercapto-5-imino-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{12}N_4S$ = $\begin{matrix} HS\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}NH & & \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. *Hptw. Bd. XXVII, S. 661.*

**1.4-Diphenyl-5-jod-3.5-bis-methylmercapto-1.2.4-triazolin(?)** $C_{16}H_{16}N_3IS_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CI\cdot S\cdot CH_3 & & \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 581). — Krystallbüschel. F: 127°.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

### 1. 2-Oxy-5'-oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrolo-2'.3':4.5-pyrimidin] $C_6H_5O_2N_3$, Formel I.

I. HO·C(N)… NH, CH₂, CO (Ringformel)　II. C₂H₅·S·C(N)… NH, CH₂, CO (Ringformel)

**2-Äthylmercapto-5'-oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrolo-2'.3':4.5-pyrimidin]** $C_8H_9ON_3S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von [4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120—130° (JOHNSON, PECK, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 763). — Rotes, körniges Pulver (aus Alkohol). F: 208°. Schwer löslich in Wasser; löslich in Säuren. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure 4-Amino-pyrimidon-(2)-essigsäure-(5).

### 2. 4(bezw.7)-Oxy-5(bezw.6)-oxo-4.7-dimethyl-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol $C_8H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel,

(Formel: HO, CH₃ an C; OC; HC; C—N, C—NH, N; CH₃)

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5-dihydro-benztriazol mit Eisessig (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 380). — Blaßgelbe Prismen (aus Benzol). F: 150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, die Lösung in Ammoniak oder Natronlauge ist gelb.

### 3. 5-Oxo-6.6-dimethyl-3-[2-oxy-phenyl]-hexahydro-1.2.4-triazin

$C_{11}H_{15}O_2N_3 = HN{<}\begin{matrix} CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot NH \\ CO\text{———}C(CH_3)_2 \end{matrix}{>}NH$.

**1-Phenyl-5-oxo-6.6-dimethyl-3-[2-oxy-phenyl]-hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{19}O_2N_3 = HN{<}\begin{matrix} CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot NH \\ CO\text{———}C(CH_3)_2 \end{matrix}{>}N\cdot C_6H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei α-[β-Salicylal-α-phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid, Ergw. Bd. XV/XVI, S. 79.

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

**5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-[2-Oxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)** $C_8H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & - & N \\ HN\cdot NH\cdot & C\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$.

**1-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & - & N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot & C\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & - & N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & C\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid mit Salicylaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 253). — Nadeln (aus Essigester). F: 297° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen.

**1-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & - & N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot & C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-carbohydrazid und 2-Methoxy-benzaldehyd analog der vorangehenden Verbindung (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 300°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Äther und Petroläther. Schwer löslich in kalter, leicht in warmer konzentrierter Salzsäure, löslich in Alkalilaugen. — $C_{15}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

**4.6-Dioxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin (Cyanursäure)** $C_3H_3O_3N_3$ = $HO\cdot C{<}\begin{matrix} N - CO \\ N:C(OH) \end{matrix}{>}NH$ bezw. $HO\cdot C{<}\begin{matrix} N - CO \\ NH\cdot C(OH) \end{matrix}{>}N$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 73.

**4.6-Diäthoxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin** bezw. **2-Oxy-4.6-diäthoxy-1.3.5-triazin** $C_7H_{11}O_3N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix} N - CO \\ N:C(O\cdot C_2H_5) \end{matrix}{>}NH$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix} N - C(OH) \\ N:C(O\cdot C_2H_5) \end{matrix}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form, **O.O-Diäthyl-cyanursäure, Cyanursäure-diäthylester** *(S. 269)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, REA, *Soc.* **99**, 1268.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N_3$.

**1. 5(bezw. 6)-Oxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-benztriazol, 5(bezw. 6)-Oxy-benztriazolchinon-(4.7)** $C_6H_3O_3N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

I. [Strukturformel: O, HO, N, NH, N, O] II. [Strukturformel: O, HO, NH, N, N, O]

**1-Phenyl-6-oxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-benztriazol, 1-Phenyl-6-oxy-benztriazolchinon-(4.7)** $C_{12}H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von 1-Phenyl-6-anilino-benztriazolchinon-(4.7) in warmer verdünnter Natronlauge (WOLFF, *A.* **394**, 77). — Gelbe Nädelchen mit 1 $H_2O$ (aus angesäuertem Wasser). Beginnt wasserfrei bei 140° zu sintern. F: 165—168° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser. Die Lösung in Natronlauge ist rot; bei Zusatz von Alkohol tritt nach längerem Aufbewahren grüne Fluorescenz auf.

[Strukturformel: O, HO, N(C₆H₅), N, N, O]

**2. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-[3.4-Dioxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)** $C_8H_7O_3N_3$ = OC——NH / HN·N:C·$C_6H_3(OH)_2$ bezw. OC——N / HN·NH·C·$C_6H_3(OH)_2$.

**1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}O_3N_3$ = OC——N / HN·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_3(O·CH_3)(OH)$ bezw. HO·C——N / N·N($C_6H_5$)·C·$C_6H_3(O·CH_3)(OH)$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-carbohydrazid und Vanillin in siedendem Eisessig bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 261). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 299—301°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin, Petroläther und siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat 1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-1.2.4-triazol (S. 36). — $C_{15}H_{13}O_3N_3$ + HCl + $H_2O$. Krystalle. Verliert bei 190° Chlorwasserstoff.

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N_3$.

**3.5-Dioxo-6-[4-oxy-phenyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_9H_7O_3N_3$ = HN<CO——NH / CO·C($C_6H_4$·OH)>N.

**3.5-Dioxo-6-[4-methoxy-phenyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{10}H_9O_3N_3$ = HN<CO——NH / CO·C($C_6H_4$·O·$CH_3$)>N bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Semicarbazon der p-Methoxy-phenylglyoxylsäure durch Einw. von heißer verdünnter Alkalilauge (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 342). — Krystalle (aus Alkohol). F: 273°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure.

## d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N_3$.

**3.5-Dioxo-6-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{15}O_3N_3$ = HN<CO——NH / CO·C[CH($C_6H_5$)·CH($C_6H_5$)·OH]>N bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln des Semicarbazons des 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofurans mit heißer verdünnter Natronlauge (BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.* [7] **11**, 20; *A. ch.* [9] **5**, 345). — F: 226°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser.

**3.5-Dioxo-6-[β-acetoxy-α.β-diphenyl-äthyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{19}H_{17}O_4N_3$ = HN<CO——NH / CO·C[CH($C_6H_5$)·CH($C_6H_5$)·O·CO·$CH_3$]>N bezw. desmotrope Formen. F: 192° (BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.* [7] **11**, 21; *A. ch.* [9] **5**, 345).

**4-Methyl-3.5-dioxo-6-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{18}H_{17}O_3N_3$ = $CH_3$·N<CO——NH / CO·C[CH($C_6H_5$)·CH($C_6H_5$)·OH]>N bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.* [7] **11**, 10; *A. ch.* [9] **5**, 324. — *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dioxo-6-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge im Rohr auf 100° (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **11**, 21; *A. ch.* [9] **5**, 345). — F: 184°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

**1. 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)** $C_3H_3O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N:N\cdot NH \end{array}$ (*S. 277*). *B.* Aus Propiolsäure und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **19** I, 568; *G.* **40** II, 441). — Krystalle (aus Wasser). F: 219°. Unlöslich in Chloroform.

**2-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-Methyl-osotriazol-C-carbonsäure** $C_4H_5O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$ (*S. 278*). *B.* Durch Behandlung von Cyanameisensäure-methylester mit Diazomethan und Verseifung des entstandenen Methylesters mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **40** I, 123). — Bei 160° und 40 mm Druck unzersetzt sublimierbar; unlöslich in Äther (O.-M., *G.* **40** I, 123). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 39°: O.-M., *G.* **46** I, 313. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20° (aus der Leitfähigkeit): ca. $5\times10^{-4}$ (O.-M., *G.* **46** I, 313). — $AgC_4H_4O_2N_3$. Ziemlich lichtbeständige Nadeln. Schwer löslich in Wasser (O.-M., *G.* **40** I, 124).

**1-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)** $C_4H_5O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N:N\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 90° (WOLFF, *A.* **394**, 53). — Täfelchen (aus Äther). Zersetzt sich bei 188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Methyl-1.2.3-triazol.

**1-Äthyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)** $C_5H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N:N\cdot N\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung (WOLFF, *A.* **394**, 50). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, je nach Art des Erhitzens, bei 178—182° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Äthyl-1.2.3-triazol.

**1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_9H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{array}$ (*S. 278*). *B.* Aus 1'.1''-Diphenyl-3.6-dioxo-3.6-dihydro-[ditriazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol] (Syst. No. 4187) beim Erwärmen mit 5%iger Natronlauge (WOLFF, *A.* **394**, 79). — Nadeln mit $^1/_2$ $H_2O$ (aus Wasser).

**2-[2.4-Dichlor-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester, N-[2.4-Dichlor-phenyl]-osotriazol-C-carbonsäure-äthylester** $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2 = \begin{array}{c} HC{-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ N\cdot N(C_6H_3Cl_2)\cdot N \end{array}$. Eine Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 115); ebenda s. auch das 2.5-Dichlor-derivat und das Hydrazid.

**1-Benzyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)** $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N:N\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1-Benzyl-5-methyl-1.2.3-triazol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 65—70° (WOLFF, *A.* **394**, 56). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 196—197° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

**2. 5(bezw. 4)-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)** $C_4H_5O_2N_3 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form.

**Nitril, 5(bezw.4)-Methyl-4 (bezw. 5)-cyan-1.2.3-triazol** $C_4H_4N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CN \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 282)*. F: 83—84° (Oliveri-Mandalà, *G.* **46** I, 308). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 40°: O.-M. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20°: ca. $7{,}4\times10^{-7}$.

**1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_5H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Diazoacetessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 260) mit Methylamin in Eisessig auf 85—95° und Verseifen des entstandenen Esters (Wolff, *A.* **394**, 52). — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: ca. 203° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen 1.5-Dimethyl-1.2.3-triazol.

**1-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_6H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoacetessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 260) und Äthylamin in Eisessig bei 100°; man verseift den Äthylester mit heißer Natronlauge (Wolff, *A.* **394**, 49). — Prismen (aus Wasser). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man 1-Äthyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5).

**2-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-Äthyl-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure** $C_6H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$ *(S. 282)*. *B.* Aus N-Äthyl-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure-methylester, der aus Cyanameisensäuremethylester und Diazoäthan entsteht, durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge (Oliveri-Mandalà, *G.* **40** I, 124). — Schuppen (aus Benzol). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 40°: O.-M., *G.* **46** I, 315. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20° (aus der Leitfähigkeit): ca. $2{,}2\times10^{-4}$ (O.-M., *G.* **46** I, 315).

**1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ *(S. 283)*. *B.* Aus Diazoacetessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 260) und Anilin in Eisessig bei 85—90° (Wolff, *A.* **394**, 57). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60° bis 61°. — Liefert bei der Verseifung 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4).

**1-Benzyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus ihrem Äthylester durch Verseifung mit Natronlauge (Wolff, *A.* **394**, 55). — Blätter mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 168—169° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und konz. Salzsäure, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Benzyl-5-methyl-1.2.3-triazol.

**Äthylester** $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoacetessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 260) und Benzylamin in Eisessig bei 90—100° (Wolff, *A.* **394**, 55). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol; sehr leicht löslich in konz. Salzsäure.

## 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N_3$.

**1′.2′.5′.6′-Tetrahydro-[pyridino-3′.4′:4.5-imidazol]-carbonsäure-(6′), 1.2.3.6-Tetrahydro-[imidazolo-4′.5′:4.5-picolinsäure]** $C_7H_9O_2N_3$, Formel I bezw. II (R = H). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von l-Histidinhydrochlorid mit

I. $\begin{matrix} HN{<}^{CH_2}{>}C{-\!-}N \\ R\cdot O_2C\cdot HC{<}_{CH_2}{>}C{-}NH \end{matrix}{>}CH$ II. $\begin{matrix} HN{<}^{CH_2}{>}C{-}NH \\ R\cdot O_2C\cdot HC{<}_{CH_2}{>}C{-\!-}N \end{matrix}{>}CH$

Methylal in salzsaurer Lösung (Wellisch, *Bio. Z.* **49**, 182). — $C_7H_9O_2N_3+2HCl$ (bei 110°). Rhombische Krystalle (aus Wasser). F: 278—279° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Alkohol und Methanol. $[\alpha]_D^{25}$: —84,2° (Wasser; c = 10). Gibt beim Erhitzen

im Vakuum auf 290° 1'.2'.5'.6'-Tetrahydro-[pyridino-3'.4':4.5-imidazol] (S. 9). — Silbersalz. Amorph. Schwärzt sich am Licht. Zersetzt sich bei 175°. — Pikrat $C_7H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Sintert bei ca. 205° und zersetzt sich bei ca. 215°.

**Äthylester** $C_9H_{13}O_2N_3$, Formel I bezw. II (S. 87) ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Schütteln des Silbersalzes der vorangehenden Säure mit Äthyljodid (WELLISCH, *Bio. Z.* **49**, 187). — Öl. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat $C_9H_{13}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Tafeln (aus Wasser). F: 196° (Zers.).

## 3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

**1. Benztriazol-carbonsäure-(5 bezw. 6)** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II ($R = H$), bezw. weitere desmotrope Form.

I. $R\cdot O_2C\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>N$ II. $R\cdot O_2C\cdot C_6H_3<{=N \atop =N}>NH$

**[β-Diäthylamino-äthyl]-ester** $C_{13}H_{18}O_2N_4$, Formel I bezw. II [$R = CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$], bezw. weitere desmotrope Form. — *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 173). — Öl. — $C_{13}H_{18}O_2N_4 + HCl$. Nädelchen (aus Essigester + Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Wasser.

**1-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Phenyl-5-cyan-benztriazol** $C_{13}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von 2-Amino-4-cyan-diphenylamin in alkoh. Salzsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2230). — Krystalle. F: 186°. Ist unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar.

$NC\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>N$

**2-Phenyl-6-nitro-benztriazol-carbonsäure-(5)-1-oxyd** $C_{13}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* **53** [1922], 165. — *B.* Aus 4.6-Dinitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(3) in Methanol durch Einw. von Chlorwasserstoff (MI. GIUA, *G.* **48** II, 16; *R. A. L.* [5] **27** I, 381). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther.

$HO_2C\cdot(O_2N\cdot)C_6H_2<{=N \atop =N(:O)}>N\cdot C_6H_5$

## 2. Carbonsäuren $C_8H_7O_2N_3$.

1. ***[Benztriazolyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure*** $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.

**[2-Phenyl-6-nitro-benztriazolyl-(5)]-essigsäure-äthylester** $C_{16}H_{14}O_4N_4$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäureäthylester oder von α-[5-Chlor-

III. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>N$ IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{=N \atop =N}>NH$ V. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot(O_2N\cdot)C_6H_2<{=N \atop =N}>N\cdot C_6H_5$

2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 97). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

2. ***5(bezw. 3)-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)***

$C_{10}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \quad HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}C\text{——}C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \quad HC{=}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}C\text{——}C{:}N\cdot NH \end{array}$

**Hydrazid** $C_{10}H_{13}ON_5 = \begin{array}{l} \quad HC\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \\ NC_4H_2(CH_3)_2\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} \quad HC{=}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \\ NC_4H_2(CH_3)_2\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf [2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester in der Kälte (PILOTY, WILL, *B.* **46**, 2610). — Blättchen (aus Wasser). F: 235°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

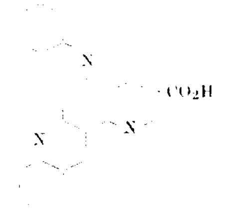
## 4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N_3$.

**5(bezw. 4)-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)** $C_9H_7O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylpropiolsäure und überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure in Äther bei etwa 45—50° (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **19** I, 566; *G.* **40** II, 438). — Krystalle mit $^1/_2$ $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Läßt sich nicht ohne Zersetzung entwässern (O.-M., C.). Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung in Kohlendioxyd und 4-Phenyl-1.2.3-triazol (O.-M., C.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Alkohol (O.-M., C.). — Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 40°: O.-M., *G.* **46** I, 314. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20° (aus der Leitfähigkeit): ca. $3,5\times10^{-4}$ (O.-M.). — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2+2H_2O$. Krystalle. Verliert das Wasser beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure (O.-M., C.).

**1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ (*S. 293*). *B.* Beim Erwärmen von Benzoyldiazoessigsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 394) mit Anilin in Eisessig auf 90° (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1988). — F: 134° (ST., B., H.). — Zersetzt sich in heißem Xylol in Gegenwart von Platinschnitzeln (ST., H., *B.* **49**, 2525).

## 5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-35}O_2N_3$.

**[Dichinolino-2′.3′:5.6; 2″.3″:7.8-chinolin]-carbonsäure-(3)**, Pyrchinacridin-carbonsäure $C_{21}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen ihres Anilids (s. u.) oder beim Erhitzen von Pyrchinacridindicarbonsäure mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 180—190° (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **51**, 372). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 380—382°. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in siedendem Eisessig im Verhältnis 1:4000, in kaltem Eisessig 1:12000, in Nitrobenzol 1:150. Die Lösung in Eisessig ist hellgelb und fluoresciert schwach grünlich. — Geht beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 250° in Pyrchinacridin über.




**Anilid** $C_{30}H_{18}ON_4$ = $N_3C_{23}H_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Pyrchinacridindicarbonsäure mit Anilin (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **51**, 373). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 338°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Xylol, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Anilin. — Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 190° in Anilin und Pyrchinacridincarbonsäure gespalten.

# B. Dicarbonsäuren.

## 1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N_3$.

**$\Delta^2$-1.2.3-Triazolin-dicarbonsäure-(4.5)** $C_4H_5O_4N_3$ = $HO_2C\cdot HC{-\!-}CH\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$

**1-Phenyl-$\Delta^2$-1.2.3-triazolin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester** $C_{12}H_{13}O_4N_3$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot HC{-\!-}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Aus Fumarsäuredimethylester und Azidobenzol (Ergw. Bd. V, S. 141) (WOLFF, *A.* **394**, 69). — F: 54°.

**1-Phenyl-$\Delta^2$-1.2.3-triazolin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester** $C_{14}H_{17}O_4N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC{-\!-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Azidobenzol (WOLFF, *A.* **394**, 69). — Flüssig.

## 2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

**1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5)** $C_4H_3O_4N_3$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{——}C\cdot CO_2H \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ (*S. 297*). *B.* Aus Acetylendicarbonsäure und überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure in Äther bei 45—50° (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **19** I, 565; *G.* **40** II, 436). — Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**1(oder 2)-Methyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester** $C_7H_9O_4N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot O_2C\cdot C{——}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) und Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **19** I, 565; *G.* **40** II, 437). — Krystalle (aus Petroläther oder aus Äther + Petroläther). F: 55° bis 60°. — Liefert beim Kochen mit konz. Alkalilaugen Methylamin.

**1-Äthyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)** $C_6H_7O_4N_3$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-methyl-triazol-carbonsäure-(4) bei der Oxydation mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung (WOLFF, *A.* **394**, 51). — Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Alkohol oder Äther). F: ca. 108° bis 110° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. — Silbersalz. Nädelchen (aus Wasser).

**1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)** $C_{10}H_7O_4N_3$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ (*S. 298*). *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.7) (S. 67) mit Natriumhypobromit-Lösung (WOLFF, *A.* **394**, 75). Aus 1.1'-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4187) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung (W., *A.* **394**, 82). — Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt bei 148° unter Zerfall in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-1.2.3-triazol.

## 3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-37}O_4N_3$.

**[Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(2.3)**, Pyrchinacridin-dicarbonsäure $C_{25}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Phlorchinyl (S. 27) mit einem Gemisch von Salpetersäure und Natriumdichromat (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **51**, 368). — Nadeln mit 1 $C_3H_6O$ (aus Aceton). Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln mit 1 $C_2H_4O_2$ oder in gelben Prismen mit 2 $C_2H_4O_2$. Die acetonhaltige Verbindung gibt bei gewöhnlicher Temperatur das Aceton vollständig, die essigsäurehaltige Verbindung die Essigsäure teilweise ab. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 375°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in ca. 7000 Tln. kaltem Eisessig. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. — Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen über 150° in [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (Syst. No. 4673), [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-carbonsäure-(3) (S. 89), Kohlendioxyd und Wasser. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser bei der Destillation mit Kalk in [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin] (S. 25) über. Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol oder beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 180—190° [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-carbonsäure-(3). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid. Bei der Einw. von siedendem Anilin entsteht [Dichinolino-2'.3':5.6;2''.3'':7.8-chinolin]-carbonsäure-(3)-anilid. — $K_2C_{25}H_{11}O_4N_3$. Hygroskopischer Niederschlag. Löslich in Wasser. — $Ag_2C_{25}H_{11}O_4N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

# C. Tricarbonsäuren.

## Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N_3$.

**1.3.5-Triazin-tricarbonsäure-(2.4.6), Cyanurtricarbonsäure, Paracyanameisensäure, „Paracyankohlensäure"** $C_6H_3O_6N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Triazinring mit $CO_2H$ oben, $HO_2C$ links, $CO_2H$ rechts; Ringatome N, N, N]

**Paracyanameisensäure-triäthylester** $C_{12}H_{15}O_6N_3 = N_3C_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ *(S. 300)*. *B.* Man sättigt Cyanameisensäureäthylester mit Chlorwasserstoff bei —15° und läßt das Gemisch 2—4 Wochen stehen (OTT, *B.* **52**, 661).

**Paracyanameisensäure-triamid, Paracyanformamid** $C_6H_6O_3N_6 = N_3C_3(CO \cdot NH_2)_3$ *(S. 300)*. *B.* Zur Bildung aus Paracyanameisensäure-triäthylester und alkoh. Ammoniak vgl. OTT, *B.* **52**, 661. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 210—250° im Vakuum unterhalb 1 mm Druck „Hexacyan" (s. u.).

**Paracyanameisensäure-trinitril, 2.4.6-Tricyan-1.3.5-triazin, Cyanurcyanid, „Hexacyan"** $C_6N_6 = N_3C_3(CN)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (OTT, *B.* **52**, 661). — *B.* Beim Erhitzen von Paracyanameisensäure-triamid mit Phosphorpentoxyd im Vakuum unterhalb 1 mm Druck auf 210—250° (OTT, *B.* **52**, 661). — Prismen mit 1 $C_6H_6$ (aus Benzol). Gibt beim Sublimieren oder Destillieren im Hochvakuum das Krystallbenzol vollständig ab. Die benzolfreie Verbindung bildet monokline Krystalle (BUSZ). F: 119°. $Kp_{771}$: 262° (korr.). $Kp_{0,5-1}$: 119°. Die Löslichkeit in Benzol beträgt bei 16° 4—5%, bei Siedetemperatur ca. 30—40%. — Zerfällt beim Leiten über eine rotglühende Platinspirale im Hochvakuum in Dicyan. Gibt beim Erwärmen mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jod geringe Mengen Cyanurchlorid. Beständig gegen Einw. von Chlorwasserstoff in Benzol. Beim Behandeln mit Wasser entstehen Cyanursäure und Blausäure. Bei der Einw. von Methanol erhält man neben Blausäure je nach den Bedingungen 6-Methoxy-2.4-dicyan-1.3.5-triazin (s. u.), 4.6-Dimethoxy-2-cyan-1.3.5-triazin und Trimethylcyanurat (S. 35).

# D. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

**4.6-Dioxy-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2)** $C_4H_3O_4N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Triazinring mit OH oben, HO links, $CO_2H$ rechts; Ringatome N, N, N]

**4.6-Dimethoxy-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2)-nitril, 4.6-Dimethoxy-2-cyan-1.3.5-triazin** $C_6H_6O_2N_4 = N_3C_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Man kocht 2.4.6-Tricyan-1.3.5-triazin mit wasserfreiem Methanol 10—20 Sekunden und dampft die Lösung im Vakuum unter gelindem Erwärmen schnell ein (OTT, *B.* **52**, 664). — Prismen. F: 21°.

## 2. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

**6-Oxy-1.3.5-triazin-dicarbonsäure-(2.4)** $C_5H_3O_5N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Triazinring mit OH oben, $HO_2C$ links, $CO_2H$ rechts; Ringatome N, N, N]

**6-Methoxy-1.3.5-triazin-dicarbonsäure-(2.4)-dinitril, 6-Methoxy-2.4-dicyan-1.3.5-triazin** $C_6H_3ON_5 = N_3C_3(O \cdot CH_3)(CN)_2$. *B.* Man löst 2.4.6-Tricyan-1.3.5-triazin in wenig wasserfreiem Methanol und dunstet die Lösung sofort im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ein (OTT, *B.* **52**, 664). — Blättchen. F: 86,5°.

# E. Oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_3N_3$.

**5-Oxo-1.2.4-triazolidin-carbonsäure-(3), 1.2.4-Triazolidon-(5)-carbonsäure-(3)** $C_3H_5O_3N_3$ = $\underset{HN\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H}{OC\text{———}NH}$.

**Äthylester** $C_5H_9O_3N_3$ = $\underset{HN\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{OC\text{———}NH}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 215.

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

**5-Oxo-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4), 1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)** bezw. **5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_3H_3O_3N_3$ = $\underset{HN\cdot N:N}{OC\text{——}CH\cdot CO_2H}$ bezw. $\underset{HN\cdot N:N}{HO\cdot C\text{=}C\cdot CO_2H}$ bezw. weitere desmotrope Formen.

**1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_4H_5O_3N_3$ = $\underset{HN\cdot N:N}{OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3}$ bezw. $\underset{HN\cdot N:N}{HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 306)*. F: 143° (DIMROTH, *A*. **373**, 354). — Geht beim Erhitzen auf 150—151° vollständig in Diazomalonsäure-methylester-amid (Ergw. Bd. III/IV, S. 268) über. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester ⇄ Diazomalonsäure-methylester-amid in alkoh. Lösung bei 60°: D., *A*. **373**, 349, 355. Liefert beim Kochen mit Kalilauge und nachfolgenden Behandeln mit Schwefelsäure in der Wärme 1.2.3-Triazolon-(4).

**5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N:N}{C_6H_5\cdot N:C\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3}$ bezw. $\underset{HN\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 307)*. Geht beim Schmelzen oder beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln teilweise in 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (S. 93) über (DIMROTH, *A*. **377**, 151). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester ⇄ 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester: D. Löslichkeit in Äther, Methanol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol: D., *A*. **377**, 157.

**1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester** bezw. **5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_5H_7O_3N_3$ = $\underset{HN\cdot N:N}{OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. $\underset{HN\cdot N:N}{HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Beim Behandeln von Diazomalonsäure-äthylester-amid (Ergw. Bd. III/IV, S. 269) mit Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, *A*. **373**, 355). — Krystalle (aus Wasser). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol. — Lagert sich beim Schmelzen wieder in Diazomalonsäure-äthylester-amid um.

**5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester** bezw. **5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N:N}{C_6H_5\cdot N:C\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. $\underset{HN\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 307)*. Löslichkeit in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol: DIMROTH, *A*. **377**, 156. — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthyl-

ester ⇌ 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester beim Schmelzen und beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln: D., *A.* **377**, 150, 154.

**1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid** bezw. **5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid** $C_3H_4O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO\cdot NH_2\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CO\cdot NH_2\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Malonamid und Azidobenzol in Natriumäthylat-Lösung (Dimroth, *A.* **373**, 357). — Nadeln (aus Wasser). F: 196°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Lagert sich beim Kochen mit Alkohol in Diazomalonsäurediamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 269) um. Geschwindigkeit der Umlagerung in Alkohol bei 60°: D. Gibt beim Kochen mit Isoamylalkohol Isoamyloxy-malonsäurediamid. Bei der Einw. von siedender methylalkoholischer Salzsäure entsteht wenig 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester. — Liefert mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung.

**1-Methyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-Methyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_5H_7O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ CH_3\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ CH_3\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 307*). Bei 18° lösen 100 g Methanol 7,9 g, 100 g Benzylalkohol 3,8 g, 100 g Aceton 2,2 g, 100 g Essigester 0,3 g, 100 g Äthylnitrat 0,2 g, 100 g Nitrobenzol 0,2 g Substanz; bei 50° lösen 100 g Methanol 23,2 g, 100 g Benzylalkohol 11,1 g, 100 g Aceton 5,4 g, 100 g Essigester 0,9 g, 100 g Äthylnitrat 0,6 g, 100 g Nitrobenzol 0,8 g Substanz (Dimroth, *A.* **399**, 108). — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Methyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester ⇌ Diazomalonsäure-methylester-methylamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 340) in organischen Lösungsmitteln: D., *A.* **399**, 102.

**1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 308*). Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln bei 10° und 25°: Dimroth, *A.* **377**, 131, 146. — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester ⇌ Diazomalonsäure-methylester-anilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 279) in organischen Lösungsmitteln: D., *A.* **373**, 349; **377**, 131, 145.

**1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_8O_5N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von Natrium-malonsäuredimethylester mit 4-Nitro-1-azido-benzol in methylalkoholischer Lösung (Dimroth, *A.* **373**, 362). — Krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Löslich in Soda-Lösung. — Lagert sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig sowie beim Behandeln mit Methanol oder Alkohol in Diazomalonsäure-methylester-[4-nitro-anilid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 354) um. Geschwindigkeit der Umlagerung in Methanol bei 0°: D. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tief braunrote Färbung.

**1-[2.4-Dinitro-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_7O_7N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. — Natriumsalz $NaC_{10}H_6O_7N_5$. *B.* Beim Behandeln von Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 364) mit Natriummethylat-Lösung (Dimroth, *A.* **373**, 364). Rotgelbe Tafeln (aus Wasser). Geht beim Versetzen mit verd. Salzsäure in Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] über. Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun.

**1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{==}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 309*). Löslichkeit in Äther, Methanol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol:

DIMROTH, *A.* 377, 157. — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester ⇄ 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester beim Schmelzen und beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln: D., *A.* 377, 151, 155.

**1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester** bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{12}O_2N_4$ =

$HN:C$——$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. $H_2N\cdot C$═$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 309*). Löslichkeit in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol: DIMROTH, *A.* 377, 156. — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester ⇄ 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester beim Schmelzen und beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln: D., *A.* 377, 150, 154. — $KC_{11}H_{11}O_2N_4$. Nadeln (aus Essigester).

**1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester** bezw. **1-Benzyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $OC$——$CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw. $HO\cdot C$═$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei längerem Kochen von Malonsäuredimethylester mit Benzylazid in Natriummethylat-Lösung (DIMROTH, *A.* 373, 366). — Krystalle (aus Methanol). F: 119°. Schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Aceton, sehr schwer in kaltem Chloroform. Leicht löslich in Soda-Lösung. — Lagert sich bei vorsichtigem Schmelzen oder beim Kochen in Chloroform-Lösung in Diazomalonsäure-methylester-benzylamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 462) um. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Benzyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester ⇄ Diazomalonsäure-methylester-benzylamid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: D. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine intensiv rotbraune Färbung.

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N_3$.

**4 (bezw. 5)-[2-Carboxy-benzoyl]-1.2.3-triazol** $C_{10}H_7O_3N_3$ = $HC$═$C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-4 (oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3-triazol** $C_{16}H_{11}O_3N_3$ = $HC$═$C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ oder $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$═$CH$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4.5-phthalyl-1.2.3-triazol (S. 70) mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge (WOLFF, *A.* 399, 280). — Nadeln mit $^1/_2$ $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 177—178°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther und Ligroin. — Wird beim

I. $HC$═$C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-O}{C_6H_4}>CO$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ II. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-N}{C_6H_4}>C\cdot C$═$CH$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$

Erhitzen mit Natronlauge auf 150° in Phthalsäure, Anilin und Essigsäure (?) gespalten. Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in Natronlauge auf 80° ein amorphes Oxim, das langsam in ein Anhydrid (Formel I oder II; Syst. No. 4698) übergeht.

## d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N_3$.

**1. 3(bezw. 5)-Methyl-4-[4-carboxy-chinolyl-(2)]-pyrazolon-(5 bezw. 3), 2-[5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolinyl-(4)]-chinolin-carbonsäure-(4)** $C_{14}H_{11}O_3N_3$, Formel III, bezw. desmotrope Form.

III. $CO_2H$; N; $HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ IV. $CO_2H$; N; $C$═$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$

**1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[4-carboxy-chinolyl-(2)]-pyrazolon-(5), 2-Antipyryl-chinolin-carbonsäure-(4)** $C_{21}H_{17}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-

2.3-dimethyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) mit Isatin in 15%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbwerke, D. R. P. 270487; *C.* **1914**, 1040; *Frdl.* **11**, 970). — Krystalle (aus Alkohol). F: 266—268°. Leicht löslich in Alkalien. Löslich in warmen verdünnten Säuren.

**2. 3(bezw. 5)-Methyl-4-[2-methyl-4-carboxy-chinolyl-(3)]-pyrazolon-(5 bezw. 3)** $C_{15}H_{13}O_3N_3$, Formel I, bezw. desmotrope Form oder **3(bezw. 5)-Methyl-4-[4-carboxy-chinolyl-(2)-methyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3)** $C_{15}H_{13}O_3N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Form.

I. $CO_2H$; HC——C·CH₃; ·CH₃ OC·NH·N

II. $CO_2H$; ·CH₂·HC——C·CH₃; OC·NH·N

**1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[2-methyl-4-carboxy-chinolyl-(3)]-pyrazolon-(5), 2-Methyl-3-antipyryl-chinolin-carbonsäure-(4)** $C_{22}H_{19}O_3N_3$, Formel III, oder **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[4-carboxy-chinolyl-(2)-methyl]-pyrazolon-(5), 2-[Antipyryl-methyl]-chinolin-carbonsäure-(4)** $C_{22}H_{19}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-

III. $CO_2H$; C═══C·CH₃; ·CH₃ OC·N(C₆H₅)·N·CH₃

IV. $CO_2H$; ·CH₂·C═══C·CH₃; OC·N(C₆H₅)·N·CH₃

2.3-dimethyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5) mit Isatin in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (Höchster Farbwerke, D. R. P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238° bis 239°.

## 2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N_3$.

**[4.6-Dioxo-2-methyl-hexahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure** $C_6H_9O_4N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2H)}{NH\text{———————}CO}>NH$.

**[4.6-Dioxo-2-methyl-hexahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure-ureid** $C_7H_{11}O_4N_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}{NH\text{———————————}CO}>NH$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diureido-buttersäure-ureid auf 200° (Scholtz, *Ar.* **253**, 115). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Beginnt bei 170° zu erweichen und zersetzt sich allmählich oberhalb 200°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N_3$.

**[4.6-Dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure** $C_{11}H_{11}O_4N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot CO_2H)}{NH\text{———————}CO}>NH$.

**[4.6-Dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure-ureid** $C_{12}H_{13}O_4N_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}{NH\text{———————————}CO}>NH$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diureido-β-phenyl-propionsäure-ureid (Ergw. Bd. X, S. 321) auf 250° (Scholtz, *Ar.* **253**, 117). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 260°.

## 3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**[2.5-Dioxo-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')]-spiran-(3.5'), Imid der $\Delta^2$-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5)** $C_8H_7O_6N_3$ = 
$$\begin{array}{l} OC\cdot CH_2 \diagdown \quad \diagup CH(CO_2H)\cdot C\cdot CO_2H \\ \quad | \qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN\cdot CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array}.$$

**[2.5-Dioxo-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')-äthylester-(3' oder 4')-amid-(4' oder 3')]-spiran-(3.5')** $C_{10}H_{12}O_5N_4$ = 
$$\begin{array}{l} OC\cdot CH_2 \diagdown \quad \diagup CH(CO\cdot NH_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad | \qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN\cdot CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} OC\cdot CH_2 \diagdown \quad \diagup CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN\cdot CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array}.$$
Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt (DARAPSKY, *B.* 43, 1105). — *B.* Aus Diazobernsteinsäure-äthylester-amid (Ergw. Bd. III/IV, S. 274) bei vorsichtigem Erhitzen auf 114—116° oder in besserer Ausbeute beim Kochen mit 2 Mol Pyridin (D.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 209° (Zers.), bei raschem Erhitzen bei 215° (Zers.). Schwer löslich in Äther, mäßig in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung [2.5-Dioxo-4-oximino-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')-äthylester-(3' oder 4')-amid-(4' oder 3')]-spiran-(3.5') (s. u.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge, Behandeln der entstandenen $\Delta^2$-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5) in methylalkoholischer Lösung mit äther. Diazomethan-Lösung und Stehenlassen des Reaktionsprodukts mit Eisessig-Bromwasserstoff die höherschmelzende Form des $\Delta^2$-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5)-tetramethylesters (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 558). Beim Behandeln mit p-Toluoldiazoniumsulfat in verd. Natronlauge entsteht ein gelber Niederschlag.

## 4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

**[2.4.5-Trioxo-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')]-spiran-(3.5')** $C_8H_5O_7N_3$ = 
$$\begin{array}{l} OC\cdot CO \diagdown \quad \diagup CH(CO_2H)\cdot C\cdot CO_2H \\ \quad | \qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN\cdot CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array}.$$

**[2.5-Dioxo-4-oximino-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')-äthylester-(3' oder 4')-amid-(4' oder 3')]-spiran-(3.5')** $C_{10}H_{11}O_6N_5$ = 
$$\begin{array}{l} OC\cdot C(:N\cdot OH) \diagdown \quad \diagup CH(CO\cdot NH_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN \text{———} CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array} \text{ oder }$$
$$\begin{array}{l} OC\cdot C(:N\cdot OH) \diagdown \quad \diagup CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HN \text{———} CO \diagup \quad \diagdown NH \text{———} N \end{array}.$$
*B.* Aus [2.5-Dioxo-pyrrolidin]-[$\Delta^{2'}$-pyrazolin-dicarbonsäure-(3'.4')-äthylester-(3' oder 4')-amid-(4' oder 3')]-spiran-(3.5') und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (DARAPSKY, *B.* 43, 1106). — Hellgelbe Blättchen. F: 198° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak mit gelbroter Farbe. — Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

# V. Sulfinsäuren.

**1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-sulfinsäure-(3)** $C_8H_7O_3N_3S$ = 
$$\begin{array}{l} HO_2S\cdot C \text{————} NH \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$$
bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation des Natriumsalzes des 1-Phenyl-3-thio-urazols mit Kaliumpermanganat oder 30%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (ESSLINGER, ACREE, *Am. Soc.* 37, 186). — Krystalle. F: 174—178°. — $Ag_2C_8H_5O_3N_3S + H_2O$. Weißes Pulver. Färbt sich beim Trocknen dunkelbraun.

**1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-sulfinsäure-(3)-methylester** $C_9H_9O_3N_3S$ = 
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2S\cdot C \text{————} NH \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}.$$
Vgl. hierzu 1-Phenyl-3-methylsulfon-1.2.4-triazolon-(5), S. 80.

# VI. Sulfonsäuren.

## A. Monosulfonsäuren.

### 1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N_3S$.

**Benztriazol-sulfonsäure-(5 bezw. 6)** $C_6H_5O_3N_3S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

**1-Phenyl-benztriazol-sulfonsäure-(5)** $C_{12}H_9O_3N_3S$, Formel III. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) und Eindampfen der Lösung (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 237; *Soc.* **99**, 107). — Braun, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 390—400° unter Bildung von Carbazol.

### 2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N_3S$.

**Sulfonsäuren** $C_{10}H_7O_3N_3S$.

1. ***[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]-sulfonsäure-(6')*** $C_{10}H_7O_3N_3S$, Formel IV bezw. V, bezw. weitere desmotrope Form.

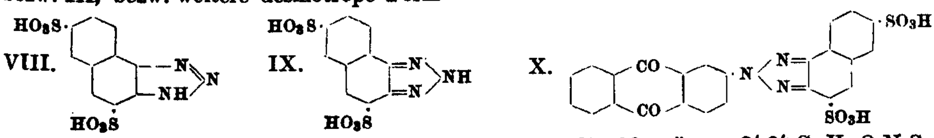
**2.6-Bis-{6'-sulfo-[naphtho-1'.2':4.5-triazolyl-(2)]}-anthrachinon** $C_{34}H_{18}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt tetrazotiertes 2.6-Diamino-anthrachinon mit dem Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und oxydiert den erhaltenen Azofarbstoff mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung oder mit Natriumdichromat in Eisessig (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 245973; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* **10**, 754). — Bräunlichgelbes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

2. ***4.5-Azimino-naphthalin-sulfonsäure-(1)*** $C_{10}H_7O_3N_3S$, Formel VI bezw. VII *(S. 317)*. Kuppelt mit diazotiertem 6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol zu einem Farbstoff, der direkt violett färbt; die Färbung geht beim Chromieren in ein gelbstichiges Grün über (BAYER & Co., D. R. P. 222929; *C.* **1910** II, 257; *Frdl.* **10**, 857).

## B. Disulfonsäuren.

### 1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6N_3S_2$.

**[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.6')** $C_{10}H_7O_6N_3S_2$, Formel VIII bezw. IX, bezw. weitere desmotrope Form




**2-β-Anthrachinonyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.6')** $C_{24}H_{13}O_8N_3S_2$, Formel X. *B.* Man kuppelt diazotiertes 2-Amino-anthrachinon mit Naphthylamin-(2)-

disulfonsäure-(3.6) und oxydiert den erhaltenen Azofarbstoff mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung bei 80—90° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 245973; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* **10**, 754). — Gelbes Pulver. Löslich in Wasser mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

## 2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N_3S_2$.

**3.5-Bis-[2-sulfo-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}O_6N_3S_2$ =
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}NH$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

**3.5-Bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{13}O_4N_5S_2$ =
$H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}NH$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol und Natriumnitrit in Salzsäure unter Kühlung (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 326). — F: 286°.

**4-Amino-3.5-bis-[2-sulfo-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}O_6N_4S_2$ =
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 325). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°.

**4-Amino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{14}O_4N_6S_2$ =
$H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Neben Pseudosaccharinhydrazid (Syst. No. 4277) beim Erhitzen von o-Sulfamid-benzoesäureäthylester mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr auf 125° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 320, 324). — Prismen (aus Wasser). F: 242°. Löslich in heißem Wasser und heißem Nitrobenzol, unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure; fällt beim Verdünnen wieder aus. Beständig gegen siedende konzentrierte Salpetersäure.

**4-Benzalamino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{18}O_4N_6S_2$ =
$H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol mit Benzaldehyd in Alkohol (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 325). — Krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol). F: 257°.

# C. Oxy-sulfonsäuren.

**4.4'-Bis-{5'-oxy-7'-sulfo-[naphtho-1'.2':4.5-triazolyl-(2)]}-carbanilid** $C_{33}H_{22}O_9N_8S_2$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf (nicht näher beschriebene)

I. $[HO_3S, HO \cdot C_{10}H_4\langle {=N \atop =N} \rangle N\cdot C_6H_4\cdot NH-]_2CO$

II. $HO_3S, HO\cdot C_{10}H_4\langle {=N \atop =N}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot N\langle {N= \atop N=}\rangle C_{10}H_4\cdot OH, SO_3H$

2-[4-Amino-phenyl]-5'-oxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-sulfonsäure-(7') (AGFA, D.R.P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

**1.3-Bis-{5'-oxy-7'-sulfo-[naphtho-1'.2':4.5-triazolyl-(2)]}-benzol** $C_{26}H_{16}O_8N_6S_2$, Formel II. *B.* Man oxydiert (nicht näher beschriebenes) 1.3-Bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)]-benzol oder 2-{3-[2-Amino-5.7-disulfo-naphthalin-(1)-azo]-phenyl}-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(5'.7') und verschmilzt das Reaktionsprodukt mit Alkali (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

**1.4 - Bis - {5′- oxy - 7′-sulfo-[naphtho-1′.2′: 4.5 - triazolyl - (2)]} - benzol** $C_{26}H_{16}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert (nicht näher beschriebenes) 1.4-Bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)]-benzol oder 2-{4-[2-Amino-5.7-disulfo-naphthalin-(1)-azo]-phenyl}-[naphtho-1′.2′:4.5-triazol]-disulfonsäure-(5′.7′) und verschmilzt das Reaktionsprodukt mit Alkali (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

**1 - {5′- Oxy - 7′- sulfo - [naphtho - 1′.2′: 4.5- imidazyl - (2)]} - 3 - {5′-oxy-7′-sulfo-[naphtho-1′.2′:4.5 - triazolyl - (2)]} - benzol** $C_{27}H_{17}O_8N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotierte 2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5′.7′) mit Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7), oxydiert die Azoverbindung und verschmilzt die erhaltene Tetrasulfonsäure mit Alkali (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

# VII. Amine.

## A. Monoamine.

### 1. Monoamine $C_nH_{2n}N_4$.

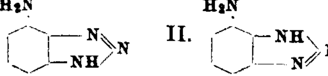
**5 (bezw. 3) - Amino - 3 (bezw. 5) - methyl - 1.2.4 - triazol** $C_3H_6N_4$ = $H_2N\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C{-\!-}NH$ / $N\cdot N{:}C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Methyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid, S. 39.

**5 (bezw. 3) - Piperonylidenamino - 3 (bezw. 5) - methyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{10}O_2N_4$ = $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH{:}N\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol und Piperonal in alkoh. Lösung (MANCHOT, *B.* **43**, 1317). — Prismen (aus Alkohol). F: 207°.

### 2. Monoamine $C_nH_{2n-6}N_4$.

#### 1. Amine $C_6H_6N_4$.

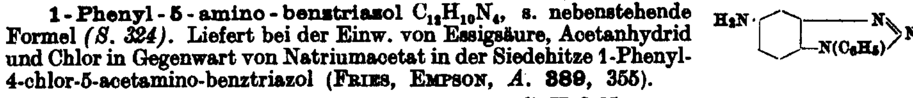
1. ***4 (bezw. 7)-Amino-benztriazol*** $C_6H_6N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.



**1 - Phenyl - 7 - amino - benztriazol** $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 1-Phenyl-7-nitro-benztriazol, S. 11.

**1-Phenyl-4-chlor-7-amino-benztriazol (?)** $C_{12}H_9N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1-Phenyl-7-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 170). — Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Löslich in konz. Mineralsäuren.

2. ***5 (bezw. 6) - Amino - benztriazol*** $C_6H_6N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.



**1-Phenyl-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 324*). Liefert bei der Einw. von Essigsäure, Acetanhydrid und Chlor in Gegenwart von Natriumacetat in der Siedehitze 1-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol (Fries, Empson, *A.* **389**, 355).

**1-[4-Nitro-phenyl]-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-acetamino-benztriazol mit alkoh. Salzsäure (Fries, Empson, *A.* **389**, 352). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol.

**2-Phenyl-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 324*). Zur *Bildung* nach Zincke, *A.* **370**, 302 durch Reduktion von 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol mit Zinn in alkoholisch-salzsaurer Lösung vgl. Fries, Roth, *A.* **389**, 322. — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure 2-Phenyl-benztriazol-diazoniumsulfat-(5) (F., R.).

**1-Phenyl-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 325*). Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Sehr schwer löslich in Äther, Benzin, Benzol und Toluol, leichter in Alkohol und Eisessig (Zincke, Petermann, *A.* **313**, 265). — Liefert beim Eintragen in überschüssige Salpetersäure (D: 1,52) 1-Phenyl-4-nitro-5-nitramino-benztriazol(?); beim Versetzen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung erhält man 1-[4-Nitro-phenyl]-5-acetamino-benztriazol (Fries, Empson, *A.* **389**, 351, 354).

**1-[4-Nitro-phenyl]-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{11}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 1-Phenyl-5-acetamino-benztriazol in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (Fries, Empson, *A.* **389**, 351). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-[4-Nitro-phenyl]-5-amino-benztriazol.

**2-Phenyl-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 325*). Beim Einleiten von Chlor in die heiße essigsaure Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht 2-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol (Fries, Roth, *A.* **389**, 322).

**1-[3-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn oder mit Eisen und 50%iger Essigsäure (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1684). — Bräunliche Nadeln (aus Aceton). F: 214—215°. Leicht löslich in heißem Aceton und Eisessig, schwer in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Die Diazoverbindung läßt sich mit Naphtholsulfonsäuren zu Farbstoffen kuppeln.

**1-[3-Acetamino-phenyl]-5-acetamino-benztriazol** $C_{16}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[3-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol und Essigsäureanhydrid (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1684). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 248° bis 249°. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Eisessig.

**1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 326*). *B.* Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-amino-benztriazol mit Zinnchlorür und Eisessig (Fries, Empson, *A.* **389**, 352). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 60°. Erstarrt bei 90° wieder und schmilzt dann bei 154°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Wasser und Benzol, schwer in Chloroform und Benzin. — Liefert beim Sättigen einer Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor eine Verbindung $C_{12}H_3O_2N_3Cl_8$ (s. unten).

Verbindung $C_{12}H_3O_2N_3Cl_8$ (besitzt vielleicht nebenstehende Konstitution). *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol (s. o.) oder 1-[4-Amino-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor (Fries, Empson, *A.* **389**, 348, 357). — Prismen (aus Eisessig). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. Löslich in warmer Natronlauge unter Zersetzung. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und Eisessig 1-[3.5-Dichlor-4-oxy-phenyl]-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol (?) (S. 29).

**1-Phenyl-4-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_9N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 1-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol mit alkoh. Salzsäure (Fries, Empson, *A.* **389**, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

**1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_8O_2N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-acetamino-benztriazol mit alkoh. Salzsäure (Fries, Empson, *A.* **389**, 356). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig 1-[4-Amino-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol.

**2-Phenyl-4-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_9N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol mit alkoh. Salzsäure (Fries, Roth, *A.* **389**, 322). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin; die Lösungen besitzen grünlichblaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Alkalilaugen oder Säuren wieder verschwindet.

**1-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_4Cl$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 1-Phenyl-5-amino-benztriazol in Essigsäure + Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Fries, Empson, *A.* **389**, 355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Phenyl-4-chlor-5-amino-benztriazol. Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 10° erhält man 1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-acetamino-benztriazol.

**1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{10}O_3N_5Cl$, Formel II. *B.* Aus 1-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol und Salpetersäure (D: 1,52) bei 10° (Fries, Empson, *A.* **389**, 355). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol.

**2-Phenyl-4-chlor-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_4Cl$, Formel III. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine heiße essigsaure Lösung von 2-Phenyl-5-acetamino-benztriazol in Gegenwart von Natriumacetat (Fries, Roth, *A.* **389**, 322). — Blättchen. F: 219°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-4-chlor-5-amino-benztriazol.

**1-[4-Amino-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_{10}N_5Cl$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-4-chlor-5-amino-benztriazol mit Zinnchlorür und Eisessig (Fries, Empson, *A.* **389**, 356). — Prismen (aus Alkohol). F: 234°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. — Liefert beim Sättigen einer Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor eine Verbindung $C_{12}H_3O_2N_3Cl_8$ (S. 100).

**2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_9N_4Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 327*). *B.* {Beim Erhitzen von 2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol .... (Zincke, *A.* **370**, 303}; vgl. dagegen Fries, Roth, *A.* **389**, 323). Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol mit Eisen und Eisessig, zuletzt in der Wärme (F., R.). — Gelbstichige Nadeln (aus Eisessig). F: 229° (F., R.).

**2-Phenyl-6-chlor-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{11}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 327*). F: 229° (Fries, Roth, *A.* **389**, 324).

**2-Phenyl-4.6(oder 6.7)-dichlor-5-amino-benztriazol** oder **2-[x-Chlor-phenyl]-6-chlor-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_8N_4Cl_2$, Formel V oder VI oder VII. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (Fries, Roth, *A.* **389**, 323). — Nadeln (aus Benzol). F: 178°.

**2-Phenyl-6-nitro-5-amino-benztriazol** $C_{12}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-6-nitro-5-acetamino-benztriazol mit alkoh. Salzsäure (Fries, Roth, *A.* **389**, 334). — Tiefschwarze Prismen (aus Eisessig). F: 236°. Ist in gepulvertem Zustand dunkelrot. Sehr schwer löslich in Benzin und Äther, schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig; die Lösungen sind bräunlichrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 2-Phenyl-5.6-diamino-benztriazol.

$H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)<{=N \atop =N}>N \cdot C_6H_5$

**2-Phenyl-6-nitro-5-acetamino-benztriazol** $C_{14}H_{11}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid mit Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (Fries, Roth, *A.* **389**, 334). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)<{=N \atop =N}>N \cdot C_6H_5$

## 2. Amine $C_7H_8N_4$.

1. ***6(bezw. 5)-Amino-4(bezw. 7)-methyl-benztriazol*** $C_7H_8N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-4-methyl-benztriazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1677). — Bräunliche, wasserhaltige Nadeln. F (wasserfrei): 161—162°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol und kalter verdünnter Alkalilauge. — Die Diazoverbindung läßt sich mit β-Naphthol und 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) zu Farbstoffen kuppeln.

I. $H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)<{N \atop NH}>N$ II. $H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)<{NH \atop N}>N$

**6(bezw. 5)-Acetamino-4(bezw. 7)-methyl-benztriazol** $C_9H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 6-Amino-4-methyl-benztriazol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1677). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 283°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in verd. Salzsäure.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)<{N \atop NH}>N$

**1-Acetyl-6(oder 5)-acetamino-4(oder 7)-methyl-benztriazol** $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Formel III oder IV. *B.* Aus 6-Acetamino-4-methyl-benztriazol beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natronlauge in der Kälte (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1678). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 239—240°. — Gibt beim Kochen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

III. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)<{N \atop N(CO \cdot CH_3)}>N$ IV. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)<{N(CO \cdot CH_3) \atop N}>N$

2. ***6(bezw. 5)-Amino-5(bezw. 6)-methyl-benztriazol*** $C_7H_8N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 6-Acetamino-5-methyl-benztriazol mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1680). — Krystallisiert aus Wasser bei langsamem Erkalten in krystallwasserhaltigen, rotbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 80—83°, bei schnellerem Abkühlen in farblosen, wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 173°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Natronlauge. — Die Diazoverbindung läßt sich mit β-Naphthol und 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) zu Farbstoffen kuppeln. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Salzsäure.

$CH_3 \cdot (H_2N \cdot) C_6H_2<{N \atop NH}>N$

**1-Benzyl-6-amino-5-methyl-benztriazol** $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des 6-Acetamino-5-methyl-benztriazols mit Benzylchlorid in Wasser bei 40—50° und Kochen des nicht näher beschriebenen 1-Benzyl-6-acetamino-5-methyl-benztriazols mit Schwefelsäure (Bayer & Co., D. R. P. 234966; *C.* **1911** II, 113; *Frdl.* **10**, 138). — Krystallpulver (aus Xylol). F: 161—163°; löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Äther; leicht löslich in Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 234966). — Verwendung zur Herstellung von Monoazofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 234024; *C.* **1911** I, 1470; *Frdl.* **10**, 811.

$CH_3 \cdot (H_2N \cdot) C_6H_2<{N \atop N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>N$

**6(bezw. 5)-Acetamino-5(bezw. 6)-methyl-benztriazol** $C_9H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Acetyl-6-acetamino-5-methyl-benztriazol beim Kochen mit Wasser, beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder beim Eindampfen mit wäßr. Pyridin (Kym, Ringer, *B.* **48**, 1679), ferner beim Behandeln mit 30%iger Natronlauge in der Kälte (Bayer & Co., D. R. P. 234966; *C.* **1911** II, 113; *Frdl.* **10**, 137). — Nadeln (aus Wasser).

$CH_3 \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot) C_6H_2<{N \atop NH}>N$

F: 235° (K., R.), 235—237° (B. & Co.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig; löslich in verd. Alkalilaugen und konz. Salzsäure (K., R.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natronlauge das Ausgangsmaterial zurück (K., R.).

**1 - Acetyl - 6 - acetamino - 5 - methyl - benztriazol** $C_{11}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-2.4-bis-acetamino-toluol mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Kälte (Maron, Salzberg, *B.* **44**, 3004; Kym, Ringer, *B.* **48**, 1679; Bayer & Co., D. R. P. 234966; *C.* **1911** II, 113; *Frdl.* **10**, 137). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 220° (K., R.), 222—224° (B. & Co.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Aceton; leicht löslich in verd. Natronlauge und konz. Salzsäure (K., R.). — Gibt mit 30%iger Natronlauge in der Kälte (B. & Co.) oder beim Kochen mit Wasser, beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder beim Eindampfen der Pyridin-Lösung auf dem Wasserbad (K., R.) 6-Acetamino-5-methyl-benztriazol.

$CH_3 \cdot C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) < {N \atop N(CO \cdot CH_3)} > N$

**3. 5(bezw. 6) - Amino - 4.7 - dimethyl - benztriazol** $C_8H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-4.7-dimethyl-benztriazol mit Zinn und alkoh. Salzsäure (Fries, Noll, *A.* **389**, 377). — Nadeln (aus Wasser). F: 224°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Benzin. Leicht löslich in verd. Essigsäure, in Soda-Lösung und verd. Ammoniak. Die Lösung in Alkohol fluoresciert schwach blau. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Suspension in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-4.7-dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 41). Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung entsteht 5-Oxy-4.7-dimethyl-benztriazol. — $C_8H_{10}N_4 + HCl$. Blättchen. Schwer löslich in Salzsäure.

$H_2N \cdot C_6H(CH_3)_2 < {N \atop NH} > N$

**N - Acetylderivat** $C_{10}H_{12}ON_4 = C_8H_9N_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Amino-4.7-dimethyl-benztriazol (Fries, Noll, *A.* **389**, 378). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

## 3. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

**5(bezw. 3) - Amino - 3(bezw. 5) - phenyl - 1.2.4 - triazol** $C_8H_8N_4 =$

$H_2N \cdot C{=\!=}N$
$HN \cdot N : C \cdot C_6H_5$

bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)-imid, S. 45.

**5(bezw. 3) - Piperonylidenamino - 3(bezw. 5) - phenyl - 1.2.4 - triazol** $C_{16}H_{12}O_2N_4 =$

$H_2C < {O \atop O} > C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C{=\!=}N$
$HN \cdot N : C \cdot C_6H_5$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-3-phenyl-1.2.4-triazol (S. 45) und Piperonal in Alkohol (Manchot, *B.* **43**, 1317). — Nadeln (aus Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol.

## 4. Monoamine $C_nH_{2n-12}N_4$.

**6'-Amino-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{10}H_8N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. $H_2N \cdot C_{10}H_5 < {N \atop NH} > N$

II. $H_2N \cdot C_{10}H_5 < {=N \atop =N} > NH$

III. $H_2N \cdot C_{10}H_5 < {=N \atop =N} > N \cdot C_6H_3 < {CO \atop CO} > C_6H_4$

**2-β-Anthrachinonyl-6'-amino-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]** $C_{24}H_{14}O_2N_4$, Formel III. *B.* Man oxydiert den Azofarbstoff aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon und 2.6-Diamino-naphthalin in Nitrobenzol mit Natriumdichromat in Eisessig (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 245973; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* **10**, 754). — Gelbbraunes Pulver. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

### 5. Monoamine $C_nH_{2n-20}N_4$.

**5-Amino-2-phenyl-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin** $C_{16}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Imino-2-phenyl-4.5-dihydro-1.4-diaza-6.7-benzo-indolizin, S. 54.

# B. Diamine.

### 1. Diamine $C_nH_{2n-1}N_5$.

**4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin,** Acetoguanamin $C_4H_7N_5 = H_2N\cdot C\begin{smallmatrix} N:C(CH_3) \\ N\cdot C(NH_2) \end{smallmatrix}N$ ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 66.

### 2. Diamine $C_nH_{2n-5}N_5$.

**5.6-Diamino-benztriazol** $C_6H_7N_5$, Formel I bezw. II.

**2-Phenyl-5.6-diamino-benztriazol** $C_{12}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-nitro-5-amino-benztriazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 335). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer in Benzin und Wasser. Die verd. Lösungen fluorescieren blau; konz. Lösungen sind gelb und fluorescieren nicht. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in alkoh. Essigsäure 2'-Phenyl-[ditriazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol] $C_6H_5\cdot N<\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}>C_6H_2<\begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix}>N$ (S. 195). Eine Lösung des Zinndoppelsalzes in Eisessig + konz. Salzsäure gibt bei mehrtägigem Einleiten von Chlor 2[4(?)-Chlor-phenyl]-4.4.7.7-tetrachlor-5.6-dioxo-tetrahydro-benztriazol (S. 66). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Benzil in alkoh. Lösung erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (S. 193). — $C_{12}H_{11}N_5 + HCl$. Blättchen. Leicht löslich in verdünnter, schwer in konzentrierter Salzsäure.

**2-Phenyl-5.6-bis-acetamino-benztriazol** $C_{16}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf die vorhergehende Verbindung (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 336). — Nadeln (aus Eisessig). F: 286° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Phenyl-N[5].N[6]-äthenyl-[5.6-diamino-benztriazol] (S. 192).

### 3. Diamine $C_nH_{2n-9}N_5$.

**4.6-Diamino-2-phenyl-1.3.5-triazin** $C_9H_9N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-phenyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 69.

# C. Triamine.

**2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin, Melamin** $C_3H_6N_6$, Formel III, ist desmotrop mit 2.4.6-Triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 74.

**2.4.6-Tris-methylanilino-1.3.5-triazin,** symm. Trimethyl-triphenyl-melamin $C_{24}H_{24}N_6$, Formel IV. *B.* Aus Methylanilin und Cyanurbromid in Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 534). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**2.4.6 - Tris - benzylanilino - 1.3.5 - triazin, symm. Triphenyl-tribenzyl-melamin** $C_{42}H_{36}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzylanilin und Cyanurbromid in Benzol (v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 534). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Eisessig.

$N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot$ [triazine ring N N N] $\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

# D. Oxo-amine.

**1-Phenyl-6-anilino-benztriazol-chinon-(4.7)** $C_{18}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-benztriazol-chinon-(4.7) mit Anilin in Alkohol (WOLFF, *A.* **394**, 76). — Rotbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 235° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leichter in Chloroform. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. — Liefert in alkoh. Suspension auf Zusatz von Natronlauge ein violettes Salz, das schon durch Wasser hydrolysiert wird. Beim Auflösen in warmer $2^0/_0$iger Natronlauge entsteht 1-Phenyl-6-oxy-benztriazol-chinon-(4.7).

O / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [ring] $—N(C_6H_5)$ >N / —N / O

**5(oder 8)-Amino-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[(naphtho-2'.3':6.7)-(indolo-2''.3'':2.3)-chinoxalin], 1(oder 4)-Amino-2.3-phthalyl-indophenazin** $C_{22}H_{12}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon und Isatin in siedendem Eisessig (SCHOLL, EBERLE, *M.* **32**, 1050). — Dunkelbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 400°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbraungrüner Farbe, schwer löslich in heißer alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung zu einer rotbraunen Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle hellbraun angefärbt wird.

I. [Formula: $NH_2$; CO, CO; N, N; NH]  II. [Formula: CO, CO; N, N; NH; $H_2N$]

# VIII. Hydrazine.

## A. Oxy-hydrazine.

**1 - Phenyl - 5 - [β - phenyl - α - acetyl - hydrazino] - 3 - benzylmercapto - 1.2.4-triazol**

$C_{23}H_{21}ON_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ s. S. 62.

**1 - Phenyl - 5 - [β - phenyl - α - benzoyl - hydrazino] - 3- benzylmercapto-1.2.4-triazol**

$C_{28}H_{23}ON_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ s. S. 62.

## B. Oxo-hydrazine.

**1-Phenyl-5-[β-phenyl-α-benzoyl-hydrazino]-1.2.4-triazolthion-(3)** $C_{21}H_{17}ON_5S$

$C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ s. S. 62.

# IX. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die sich vom Typus R·N:NH ableiten lassen.)

## A. Azo-derivate der Stammkerne.

**1.2.4 - Triazol - ⟨5 (bezw. 3) azo 1⟩ - [naphthol - (2)]** $C_{12}H_9ON_5$ =

$$\begin{array}{l} HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ \qquad\qquad HN\cdot N:CH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-1.2.4-triazol mit Natriumnitrit oder Äthylnitrit in kalter verdünnter Salpetersäure und Eintragen der Diazonium-Lösung in eine alkoh. Lösung von $\beta$-Naphthol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **109**, 159). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 252—255°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kalter verdünnter Kalilauge mit braunroter Farbe. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist bläulich purpurfarben.

**1.2.4 - Triazol - ⟨5 (bezw. 3) azo 1⟩ - [naphthylamin - (2)]** $C_{12}H_{10}N_6$ =

$$\begin{array}{l} H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ \qquad\qquad HN\cdot N:CH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-1.2.4-triazol und $\beta$-Naphthylamin analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, REILLY, *Soc.* **109**, 159). — Dunkelbraunrote Tafeln (aus Essigester). F: 243—245°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Methanol und Alkohol. Leicht löslich in kalter verdünnter Kalilauge mit braungelber Farbe. Die intensiv braungelbe Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen rot.

**[3 (bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazol]-⟨5 (bezw. 3) azo 1⟩-[naphthol-(2)]** $C_{13}H_{11}ON_5$ =

$$\begin{array}{l} HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ \qquad\qquad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol und $\beta$-Naphthol analog den beiden vorangehenden Verbindungen (MORGAN, REILLY, *Soc.* **109**, 157). — Orangebraune Tafeln und Nadeln (aus Alkohol). F: 213—215°. Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton und Eisessig, schwer in Äther. Leicht löslich in kalter verdünnter Kalilauge mit braunroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurfarben.

## B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

**5 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - benzylmercapto - 1.2.4 - triazol** $C_{21}H_{17}N_5S$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

*B.* Aus 5-Benzolazo-1-phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazol oder 5-Benzolazo-1-phenyl-2-benzoyl-1.2.4-triazolthion-(3) beim Behandeln mit Benzylchlorid und Kalilauge (FROMM, *A.* **394**, 279). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 116°.

## C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

**5-Benzolazo-1-phenyl-1.2.4-triazolthion-(3)** bezw. **5-Benzolazo-1-phenyl-3-mercapto - 1.2.4 - triazol** $C_{14}H_{11}N_5S$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C{=\!=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH \end{array}$$

(*S. 341*). Liefert beim Behandeln mit Benzylchlorid und Kalilauge 5-Benzolazo-1-phenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazol (s. o.) (FROMM, *A.* **394**, 279). Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN erhält man 5-Benzolazo-1-phenyl-2-benzoyl-1.2.4-triazolthion-(3) (S. 107).

**5 - Benzolazo - 1 - phenyl - 2 - benzoyl - 1.2.4 - triazolthion - (3)** $C_{21}H_{15}ON_5S$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS$. *B.* Beim Schütteln von 5-Benzolazo-1-phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 279). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — Beim Behandeln mit Benzylchlorid und Kalilauge entsteht 5-Benzolazo-1-phenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazol (S. 106).

# X. Diazo-Verbindungen.

**Benztriazol-diazoniumhydroxyd-(5 bezw. 6)** $C_6H_5ON_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. $HO\cdot N(:N)\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>N$ II. $HO\cdot N(:N)\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}=N\\=N\end{smallmatrix}>NH$

**2 - Phenyl - benztriazol - diazoniumhydroxyd - (5)** $C_{12}H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel. — Sulfat $C_{12}H_8N_5\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Phenyl-5-amino-benztriazol mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 324). Gelbliche Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 142° (Zers.). Gibt in konz. Schwefelsäure beim Versetzen mit Eis und vorsichtigen Erwärmen 2-Phenyl-5-oxy-benztriazol. Kuppelt mit Dimethylanilin.

$HO\cdot N(:N)\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}=N\\=N\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_5$

**3 - Phenyl - 1.2.4 - triazol - diazoniumhydroxyd - (5)** $C_8H_7ON_5$ = $HO\cdot N(:N)\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$. Vgl. 5(bezw. 3)-Nitrosimino-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazolin, S. 46.

# XI. Nitramine.

**1-Phenyl-4-nitro-5-nitramino-benztriazol(?)** $C_{12}H_8O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1-Phenyl-5-acetamino-benztriazol in überschüssige Salpetersäure (D: 1,52) (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 354). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei ca. 175°. — Wird durch alkoh. Natronlauge zersetzt.

$O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2(O_2N)<\begin{smallmatrix}N\\N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N(?)$

# XII. Arsonsäuren.

**Benztriazol-arsonsäure-(5 bezw. 6)** $C_6H_6O_3N_3As$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Diamino-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 489) mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (BERTHEIM, *B.* **44**, 3096). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Verkohlt oberhalb 300° unter Feuererscheinung. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, 50%iger Essigsäure, Methanol und Alkohol, schwer in Eisessig, Aceton und Äther. Löslich in Alkalilaugen und konz. Mineralsäuren.

$(HO)_2OAs\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>N$

**4 (bezw. 7) - Methyl - benztriazol - arsonsäure - (6 bezw. 5)** $C_7H_8O_3N_3As$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 490) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1378). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 280°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

$(HO)_2OAs\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>N$

# 11. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 4 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n}N_4$.

1. **Tetrazol** $CH_2N_4 = \begin{array}{c}HC{=\!=\!=}N\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}HC{-\!-\!-}N\\ N\cdot NH\cdot N\end{array}$ *(S. 346)*. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreier Blausäure mit Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (DIMROTH, FESTER, *B.* **43**, 2223). Beim Ansäuern eines Alkalisalzes der Tetrazol-carbonsäure-(5) mit Salzsäure und Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **41** I, 61; O.-M., PASSALACQUA, *G.* **43** II, 471). — Hygroskopische Krystalle; F: 155°; verpufft bei höherer Temperatur (D., F.). Elektrische Leitfähigkeit des Tetrazols und seines Natriumsalzes in wäßr. Lösung zwischen 0° und 35°: O.-M., *G.* **44** II, 175; **45** I, 304. — Das Silbersalz des Tetrazols liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Äthyljodid in Benzol 1-Äthyl-tetrazol und 2-Äthyl-tetrazol (O.-M., P., *G.* **43** II, 473).

**1-Methyl-tetrazol** $C_2H_4N_4 = \begin{array}{c}HC{=\!=}N\\ CH_3\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus Methylisocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **19** I, 229). — Prismen (aus Äther). F: 36—37° (O.-M., *R. A. L.* [5] **19** I, 229). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in kaltem Äther (O.-M., *R. A. L.* [5] **19** I, 230). Ist eine sehr schwache Base (O.-M., ALAGNA, *G.* **40** II, 442). Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids k: $4,7\times10^{-5}$ (bestimmt durch den Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Salzsäure) (O.-M., *G.* **43** II, 491). — Liefert beim Kochen mit konz. Alkalien Stickstoff, Ammoniak und Methylamin (O.-M., *R. A. L.* [5] **19** I, 230). — **Hydrochlorid.** Hygroskopische Nadeln (O.-M., A.).

**2-Methyl-tetrazol** $C_2H_4N_4 = \begin{array}{c}HC{-\!-\!-\!-}N\\ N\cdot N(CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-tetrazol-carbonsäure-(5) auf den Schmelzpunkt (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 473). — $Kp_{759}$: 145—147°; sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol (O.-M., P.). Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids k: $2,6\times10^{-4}$ (bestimmt durch den Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Salzsäure) (O.-M., *G.* **43** II, 490).

**1-Äthyl-tetrazol** $C_3H_6N_4 = \begin{array}{c}HC{=\!=}N\\ C_2H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus Äthylisocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, ALAGNA, *G.* **40** II, 442). Entsteht neben 2-Äthyl-tetrazol beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Äthyljodid und Tetrazol-silber in Benzol (O.-M., PASSALACQUA, *G.* **43** II, 473). — Flüssigkeit. $Kp_{14}$: 155—156° (O.-M., A.); $Kp_{30}$: 162—164° (O.-M., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, schwer in Essigester, unlöslich in Petroläther (O.-M., A.). Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids k: $1,4\times10^{-4}$ (bestimmt durch den Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Salzsäure) (O.-M., *G.* **43** II, 493). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (O.-M., P.). — $2C_3H_6N_4+PtCl_4$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 160° (O.-M., A.).

**2-Äthyl-tetrazol** $C_3H_6N_4 = \begin{array}{c}HC{-\!-\!-\!-}N\\ N\cdot N(C_2H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthyl-tetrazol-carbonsäure-(5) auf 130—140° (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **41** II, 435; O.-M.,

Priv.-Mitt.). Entsteht neben 1-Äthyl-tetrazol beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Äthyljodid und Tetrazol-silber in Benzol (O.-M., P., *G.* **43** II, 473). — Farbloses Öl. $Kp_{35}$: 70—71°; Kp: 152—155° (O.-M., P., *G.* **43** II, 473). Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids k: $4,9\times10^{-4}$ (bestimmt durch den Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Salzsäure) (O.-M., *G.* **43** II, 492). — $2C_3H_6N_4 + PtCl_4$ (O.-M., P., *G.* **41** II, 435).

**1-Phenyl-tetrazol** $C_7H_6N_4 = \begin{matrix}HC{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{matrix}$ *(S. 347)*. *B.* Aus symm. Diformylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2907). Aus Phenylisocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, ALAGNA, *G.* **40** II, 444). — F: 66° (D., DE M.).

**1-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol** $C_7H_5O_2N_5 = \begin{matrix}HC{=\!=}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N\end{matrix}$ *(S. 347)*. *B.* Aus symm. Diformylhydrazin und p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2908).

**1-p-Tolyl-tetrazol** $C_8H_8N_4 = \begin{matrix}HC{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N\end{matrix}$. *B.* Aus symm. Diformylhydrazin und p-Toluoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2908). — Nadeln. F: 96°.

**1-Oxy-tetrazol** $CH_2ON_4 = \begin{matrix}HC{=\!=}N \\ HO\cdot N\cdot N{:}N\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Tetrazol-1-oxyd (s. u.) beim Umsetzen von 2 Mol Stickstoffwasserstoffsäure mit 1 Mol Natriumfulminat in wäßr. Lösung bei —12° bis —5° (PALAZZO, *R. A. L.* [5] **19** I, 220; **21** II, 719; *G.* **43** I, 569; P., MAROGNA, *G.* **43** I, 71). — Nadeln (aus Wasser). F: 145° (sehr heftige Zersetzung) (P., *R. A. L.* [5] **19** I, 221). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol (P., *R. A. L.* [5] **19** I, 221). Verhält sich wie eine sehr schwache Säure (P., M., *G.* **43** I, 78). — Beim Erwärmen mit starken Alkalilaugen oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 190—205° entstehen Stickstoff und Ammoniak; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man außerdem geringe Mengen Hydroxylamin (P., *R. A. L.* [5] **19** I, 222). Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther entsteht ein Methyläther, der nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte [Krystalle (aus Wasser); F: 93—94°] (P., M., *G.* **43** I, 77 Anm. 3). — 1-Oxy-tetrazol gibt mit Ferrichlorid eine schwache braunrote Färbung (P., *R. A. L.* [5] **19** I, 221).

**Tetrazol-1-oxyd, Iso-oxytetrazol** $CH_2ON_4 = \begin{matrix}HC{-\!-}N \\ O{:}N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* s. o. bei 1-Oxytetrazol. — Krystalle (aus Essigester). F: 155°; beginnt bei ca. 160° sich zu zersetzen (PALAZZO, MAROGNA, *G.* **43** I, 75). Explodiert bei kräftigem Schlagen (P., M.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Benzol; verhält sich beim Titrieren mit Natronlauge wie eine einbasische Säure (P., M.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entstehen Stickstoff, Ammoniak und Hydroxylamin; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr erhält man Stickstoff, Ammoniak, Stickoxydul(?) und Kohlendioxyd (P., M.). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther entsteht ein nicht näher beschriebenes N-Methyl-derivat, das beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Methylamin liefert (P., M., *G.* **43** I, 78 Anm. 2). Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid 2-Benzoyl-tetrazol-1-oxyd (s. u.) (P., M.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung (P., M.). — $NaCHON_4 + 3H_2O$. Tafeln. Existiert in einer stabilen und einer metastabilen Modifikation, die beide triklin pinakoidal krystallisieren (ROSATI, *R. A. L.* [5] **21** II, 645; *G.* **43** I, 72; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 637). Wird bei 120—130° wasserfrei und explodiert bei 240° (R.; P., M., *G.* **43** I, 73, 76). Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (R.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (P., M.). — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Explosiv (P., M.). — Quecksilbersalz. Weißer Niederschlag. Explosiv (P., M.).

**2-Benzoyl-tetrazol-1-oxyd** $C_8H_6O_2N_4 = \begin{matrix}HC{-\!-}N \\ O{:}N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Iso-oxytetrazols (PALAZZO, MAROGNA, *G.* **43** I, 73). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 94°.

**5-Brom-tetrazol** $CHN_4Br = \begin{matrix}BrC{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Bromcyan mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther auf 50—60° (OLIVERI-

MANDALÀ, *G.* **41** I, 62). — Krystalle (aus Toluol). F: 147—148° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in kaltem Benzol und Wasser. Reagiert stark sauer. — Färbt sich an der Luft und am Sonnenlicht gelb.

**5-Azido-tetrazol** $CHN_7 = \begin{array}{c} N_3\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. desmotrope Form *(S. 347)*. *B.* Das Silbersalz entsteht bei der Einw. von Silbernitrat auf das Kupfersalz des Diazoguanylazids (Ergw. Bd. III/IV, S. 60) (K. A. HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1094). Aus Guanyl-diazoguanyltetrazen (Ergw. Bd. III/IV, S. 60) oder 1-Guanyl-4-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen (S. 123) beim Behandeln mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern (H., H., R., *B.* **43**, 1091, 1092; H., H., *B.* **44**, 2948, 2950). Aus 4-[Tetrazolyl-(5)]-tetrazen-carbonsäure-(1)-amid (S. 123) bei längerer Einw. von Natronlauge bei Zimmertemperatur oder bei längerem Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren (H., H., *B.* **44**, 2951). Aus „Bisdiazotetrazolhydrazid" (S. 123) bei der Einw. von Säuren oder bei der Umsetzung mit Natronlauge und Einw. von Wasser auf die entstandene gelbe Natriumverbindung (H., H., *B.* **44**, 2954). — $AgCN_7$. Schuppen. Explodiert außerordentlich heftig beim Erwärmen unter Wasser oder beim Berühren in feuchtem Zustand (H., H., R.).

## 2. Stammkerne $C_2H_4N_4$.

1. ***5-Methyl-tetrazol*** $C_2H_4N_4 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot N \end{array}$.

**1-Phenyl-5-methyl-tetrazol** $C_8H_8N_4 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{array}$. *B.* Man setzt Acetylhydrazin oder N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Benzoldiazoniumchlorid in Soda-Lösung um und versetzt das Reaktionsgemisch mit Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2908, 2911). — Spieße (aus konz. Salzsäure). F: 97,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in Ligroin und Wasser.

**1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-tetrazol** $C_8H_7O_2N_5 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{array}$. *B.* Aus [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] oder [4-Nitro-benzoldiazo]-[α.β-diacetyl-hydrazid] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 417) beim Behandeln mit verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2909, 2912). — Gelbliche Platten (aus Salzsäure). F: 129°.

**2-Phenyl-5-methyl-tetrazol** $C_8H_8N_4 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol und Acetaldehyd-phenylhydrazon in Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2903). — Nach Jasmin riechende Nadeln (aus Gasolin). F: 40°. $Kp_{15}$: 140°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Explosion. Löslich in Äther und rauchender Salzsäure.

**1-p-Tolyl-5-methyl-tetrazol** $C_9H_{10}N_4 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluoldiazo-[α.β-diacetyl-hydrazid] (Ergw. Bd. XVI, S. 418) mit verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2909). Man setzt Acetylhydrazin mit p-Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (D., DE M., *B.* **43**, 2911). — Krystalle (aus rauchender Salzsäure). F: 106°.

**1-[4-Sulfo-phenyl]-5-methyl-tetrazol** $C_8H_8O_3N_4S = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf [4-Sulfo-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 419) (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2913). — $AgC_8H_7O_3N_4S$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Färbt sich am Sonnenlicht bald dunkel.

2. ***3.5-Endoimino-1.2.4-triazolin*** $C_2H_4N_4 = \begin{array}{c} HN{-\!-\!-}N \\ HC{<}^{NH}_{NH}{>}C \end{array}$.

**1.4 - Diphenyl - 3.5 - endoanilo - 1.2.4 - triazolin, Nitron** $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot N{-\!-\!-}N \\ HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}C \end{array}$ *(S. 349)*. Nitron liefert mit Wolframsäure einen weißen, amorphen, unlöslichen Niederschlag (GUTBIER, WEISE, *Fr.* **53**, 426). Über die Verwendung zur Bestimmung von Stickoxyden, Salpetersäure, Nitraten, Perchloraten sowie Pikrinsäure und anderen

Nitroverbindungen vgl. COPE, BARAB, *Am. Soc.* **39**, 504. — Salz der Fluorsulfonsäure. Nadeln. Schwer löslich (TRAUBE, HOERENZ, WUNDERLICH, *B.* **52**, 1276). — $C_{20}H_{16}N_4 + HNO_3$. Die Krystalle fluorescieren im ultravioletten Licht hellblau (LENZ, *Fr.* **54**, 37). — Verbindung mit Trinitromethan $C_{20}H_{16}N_4 + CH(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (heftige Zersetzung) (PONZIO, *G.* **45** II, 23). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser.

3. **3.6-Dimethyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_4H_8N_4$ = $N—N{=}C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot NH$.
*B.* Beim Kochen von Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **48**, 1632). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Lösung von 3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin (C., D., M.). — Krystalle mit 1 $H_2O$. Zerfließt beim Erwärmen auf 100°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Verliert bei 14-tägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator das Krystallwasser; die wasserfreie Verbindung wird bei 90° rötlich, bei 150° wieder farblos und schmilzt zwischen 181° und 188° unter Bildung von 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht 3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin.

## B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_4$.

1. **1.2.4.5-Tetrazin** $C_2H_2N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 353)*. Absorptionsspektrum des Dampfes im sichtbaren Gebiet: KOENIGSBERGER, VOGT, *C.* **1914** I, 214. — Gibt mit Diazomethan in Äther eine Verbindung $C_5H_8N_4$ [hellbraune Flocken, die beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd und Hydrazin liefern] (E. MÜLLER, *B.* **47**, 3011).

2. **3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin** $C_4H_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.6-Dimethyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **48**, 1633). — Rote Nadeln (durch Sublimation). F: 74°. Ist sehr leicht flüchtig und verdampft bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäß in kurzer Zeit völlig. Sehr leicht löslich in Äther mit bläulichroter, leicht in Wasser mit gelblichroter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung 3.6-Dimethyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin.

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_4$.

### 1. Stammkerne $C_5H_4N_4$.

1. ***1.2.3-Triaza-indolizin*** („Benzisotetrazol") $C_5H_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridylhydrazin und Natriumnitrit in Essigsäure unter Kühlung (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 695). — Prismen. F: 159°. Explodiert beim Berühren mit einem heißen Stab. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton.

2. ***[Imidazolo-4'.5':4.5-pyrimidin], Purin*** $C_5H_4N_4$, Formel I bezw. II.

**[2.6.8-Trichlor-purin]-d-glucosid-tetraacetat** $C_{19}H_{19}O_9N_4Cl_3 = C_5N_4Cl_3 \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$, s. unter d-Glucose, Syst. No. 4753 E.

### 2. Stammkerne $C_6H_6N_4$.

1. ***Diimidazyl-(2.2')*** (Glykosin) $C_6H_6N_4$ = $HC—N$, $HC \cdot NH$ $>C \cdot C<$ $N—CH$, $NH \cdot CH$ *(S. 358)*. *B.* Aus Glyoxal und Ammoniumacetat bei 120—130° (KÖLLN, *A.* **416**, 230; vgl. LEHMSTEDT, *A.* **456** [1927], 261 Anm. 1).

2. ***6-Methyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Methyltriazopyridazin") $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 4-Chlor-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 112) mit Zinkstaub und Wasser (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 1982). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther

und Ligroin. — Pikrat $C_6H_6N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Würfel (aus Aceton + Essigester). F: 162—163°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in siedendem Alkohol.

**4-Chlor-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin** („Methyltriazopyridazinchlorid") $C_6H_5N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von „Methyltriazopyridazinhydroxylsäure" (S. 127) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (BÜLOW, HAAS, *B.* 43, 1980). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 185°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 6-Methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 111). Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid und Wasser entsteht „Methyltriazopyridazinsulfhydrylsäure" (S. 128).

HC=CCl—C=N
CH₃·C=N—N—CH=N

**4-Jod-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin** („Methyltriazopyridazinjodid") $C_6H_5N_4I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von „Methyltriazopyridazinhydroxylsäure" (S. 127) mit konz. Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor (BÜLOW, HAAS, *B.* 43, 1980). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 208° braun; F: 211—212°. Sehr leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol, Chloroform und Benzol, leicht in kaltem Aceton und Eisessig, sehr schwer in Ligroin und Äther. — Hydrojodid. Hellgelbe, unbeständige Nadeln. F: 196—197°.

HC=CI—C=N
CH₃·C=N—N—CH=N

3. **2.5.7-Trimethyl-1.3.4-triaza-indolizin** („Trimethyltriazopyrimidin") $C_8H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit Acetylaceton in absol. Alkohol in Gegenwart von Piperidin (BÜLOW, HAAS, *B.* 43, 377). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 141—142°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol und Wasser, löslich in Aceton, schwer löslich in Ligroin und Äther.

CH₃·C=N—C=N
HC=C(CH₃)—N—N=C·CH₃

4. **2.5.6.7-Tetramethyl-1.3.4-triaza-indolizin** („Tetramethyltriazopyrimidin") $C_9H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit Methylacetylaceton in absol. Alkohol (BÜLOW, HAAS, *B.* 43, 377). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 116—117°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Wasser und heißem Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in Äther und Ligroin.

CH₃·C=N—C=N
CH₃·C=C(CH₃)—N—N=C·CH₃

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_4$.

**5-Phenyl-tetrazol** („Benzenyltetrazotsäure") $C_7H_6N_4$ = $C_6H_5·C{=}N$ / $HN·N{:}N$ bezw. $C_6H_5·C$——$N$ / $N·NH·N$.

**1-tert.-Butyl-5-phenyl-tetrazol** $C_{11}H_{14}N_4$ = $C_6H_5·C{=}N$ / $(CH_3)_3C·N·N{:}N$. *B.* Aus Pivalophenonchlorid (Ergw. Bd. V, S. 209) und Silberazid in siedendem Diisoamyläther (SCHROETER, *B.* 44, 1202). — Nadeln (aus Diisoamyläther). F: 102°. — Beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf 130° entstehen Isobutylen und 5-Phenyl-tetrazol.

**1.5-Diphenyl-tetrazol** $C_{13}H_{10}N_4$ = $C_6H_5·C{=}N$ / $C_6H_5·N·N{:}N$ (*S. 362*). *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-benzoyl-tetrazen-(1) mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* 43, 2913).

**1-[4-Nitro-phenyl]-5-phenyl-tetrazol** $C_{13}H_9O_2N_5$ = $C_6H_5·C{=}N$ / $O_2N·C_6H_4·N·N{:}N$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[4-Nitro-phenyl]-4-benzoyl-tetrazen-(1) mit verd. Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* 43, 2914). — Gelbliche Prismen (aus Essigester + Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

**2.5-Diphenyl-tetrazol** $C_{13}H_{10}N_4$ = $C_6H_5·C$——$N$ / $N·N(C_6H_5)·N$ (*S. 362*). *B.* Durch Einw. von Ferrichlorid auf die Verbindung $C_{27}H_{22}ON_4$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 395) in wäßrig-alkoholischer Lösung (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* 103, 870). — Krystalle (aus Petroläther). F: 101,5—102°.

**2-[2-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol** $C_{13}H_{11}N_5$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}N \\ \quad N\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenylnitroformaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 128) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** II, 69). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und siedendem Wasser.

**2-[4-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol** $C_{13}H_{11}N_5$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}N \\ \quad N\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 141) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** II, 67). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 164°. Färbt sich an der Luft und am Licht gelblich. Löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Benzol und warmem Ligroin, fast unlöslich in Äther und siedendem Wasser. — Beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol entsteht 2.5-Diphenyl-tetrazol. — $C_{13}H_{11}N_5+HCl$. Nadeln. F: ca. 210° (Zers.). Löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft. — $2C_{13}H_{11}N_5+H_2SO_4+H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich gegen 215°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{11}N_5+HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 180° braun, zersetzt sich gegen 200°. Färbt sich etwas an der Luft. Sehr schwer löslich in Wasser.

**2-[2-Chlor-4-amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol** $C_{13}H_{10}N_5Cl$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}N \\ \quad N\cdot N(C_6H_3Cl\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenylnitroformaldehyd-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 146) mit Hydrazinhydrat und Alkohol (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** II, 71). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und siedendem Wasser, schwer löslich in warmem Ligroin.

**2-[4-Amino-2-methyl-phenyl]-5-phenyl-tetrazol** $C_{14}H_{13}N_5$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}N \\ \quad N\cdot N[C_6H_3(CH_3)(NH_2)]\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 151) mit Hydrazinhydrat und Alkohol (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** II, 70). — Prismen (aus Ligroin). F: 121°. Wird an der Luft gelb. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in kaltem Alkohol und warmem Ligroin, leichter in Aceton und Chloroform, leicht in warmem Benzol.

**1-Amino-5-phenyl-tetrazol** $C_7H_7N_5$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ H_2N\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzal-amino-5-phenyl-tetrazol (s. u.) mit Salzsäure (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1140). — Krystalle (aus Wasser). F: 155°. Kaum löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure 5-Phenyl-tetrazol.

**1-Benzalamino-5-phenyl-tetrazol** $C_{14}H_{11}N_5$ = $\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzazid-benzalhydrazon (Ergw. Bd. IX, S. 136) in Alkohol auf dem Wasserbad (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Alkohol, kaum in heißem Wasser. — Verpufft schwach bei schnellem Erhitzen über den Schmelzpunkt.

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-10}N_4$.

**2′.2″-Dimethyl-[diimidazolo-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol], N¹.N³;N⁴.N⁵-Diäthenyl-[1.2.4.5-tetraamino-benzol]** $C_{10}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form (*S. 367*). $CH_3\cdot C\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_2\langle{N \atop NH}\rangle C\cdot CH_3$ *B.* Beim Kochen von salzsaurem 5.6-Diamino-2-methyl-benzimidazol mit Natriumacetat und Eisessig (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3251). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen, unlöslich in verd. Ammoniak.

1′.3″-Diphenyl-2′.2″-dimethyl-[diimidazolo-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol] $C_{22}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzol mit Acetanhydrid und Erhitzen des entstandenen Acetylderivats mit konz. Salzsäure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 366). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 308°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin, Benzol und Äther. — $C_{22}H_{18}N_4 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — Chromat. Gelbrote Nadeln. Schwer löslich.

$CH_3 \cdot C \langle {}^{N}_{(C_6H_5)N} \rangle C_6H_2 \langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \rangle C \cdot CH_3$

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-12}N_4$.

**1. 5-[Imidazyl-(4)]-benzimidazol** $C_{10}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 560.

$HC \langle {}^{NH \cdot CH}_{N \;-\; C} \cdot C_6H_3 \langle {}^{N}_{NH} \rangle CH$

**2. Stammkerne $C_{11}H_{10}N_4$.**

1. ***5-Methyl-5′-phenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol]*** $C_{11}H_{10}N_4$ =

$CH_3 \cdot C$——$C$——$C \cdot C_6H_5$
$N \cdot NH \cdot C \cdot NH \cdot N$ .

**2-Phenyl-5-methyl-5′-[2-chlor-phenyl]-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol]** $C_{17}H_{13}N_4Cl$ =

$CH_3 \cdot C$——$C$——$C \cdot C_6H_4Cl$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot N$ . *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[2-chlor-benzoyl]-pyrazol mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 180—200° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 745). — Blättchen oder Nadeln (aus Essigsäure). F: 251°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther.

**2-Phenyl-5-methyl-5′-[4-brom-phenyl]-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol]** $C_{17}H_{13}N_4Br$ =

$CH_3 \cdot C$——$C$——$C \cdot C_6H_4Br$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot N$ . *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-brom-benzoyl]-pyrazol mit Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 160—180° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 746). — Nadeln (aus Aceton + Essigsäure). F: 246°.

2. ***2.3-Dimethyl-1.4.5-triaza-6.7-benzo-indolizin*** („Dimethylpyrazobenzotriazin") $C_{11}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und versetzt das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 232, 526). — Citronengelbe bis braungelbe Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). Monoklin(?) (SALOMON). Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz wandelt sich beim Abkühlen bei ca. 55° unter heftiger Zerstäubung in eine andere, vermutlich trikline (SALOMON) citronengelbe Modifikation um. Beide Formen schmelzen bei 145°. $Kp_{15-17}$: 208—215° (geringe Zers.); $Kp_{30}$: 225—226°; $Kp_{753}$: 350—352° (starke Zers.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur mit gelber Farbe, löslich in Ligroin mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz; sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe; löslich in Mineralsäuren mit blutroter, in Eisessig mit gelber Farbe; unlöslich in Alkalilaugen und verd. Ammoniak. — Verhalten gegen Brom: M. — Gibt mit heißer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung eine tiefblaue Färbung. — Hydrochlorid. Dunkelrote Krystalle. Gibt im Vakuum über Kaliumhydroxyd Chlorwasserstoff ab. — Nitrat. Rote Nadeln.

3. ***3.5-Di-α-pyrryl-pyrazol*** $C_{11}H_{10}N_4$ =

HC——CH HC——C——C·NH·CH
HC·NH·C——C:N·N·R HC——CH

(R = H).

**1-Phenyl-3.5-di-α-pyrryl-pyrazol** $C_{17}H_{14}N_4$, s. obenstehende Formel (R = $C_6H_5$). *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazinacetat auf Di-α-pyrroyl-methan in heißem Alkohol (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42 I**, 721). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 166° (Zers.). — Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol: O., D.

### 3. Stammkerne $C_{12}H_{12}N_4$.

1. ***5-Methyl-5'-o-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]*** $C_{12}H_{12}N_4$ =

```
CH3·C———C———C·C6H4·CH3
    ‖    ‖    ‖
    N·NH·C·NH·N
```

**2-Phenyl-5-methyl-5'-o-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]** $C_{18}H_{16}N_4$ =

```
CH3·C—————C———C·C6H4·CH3
    ‖     ‖    ‖
    N·N(C6H5)·C·NH·N
```

. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-o-toluyl-pyrazol und 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr bei 180—200° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 749). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 217°.

2. ***5-Methyl-5'-p-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]*** $C_{12}H_{12}N_4$ =

```
CH3·C———C———C·C6H4·CH3
    ‖    ‖    ‖
    N·NH·C·NH·N
```

**2-Phenyl-5-methyl-5'-p-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]** $C_{18}H_{16}N_4$ =

```
CH3·C—————C———C·C6H4·CH3
    ‖     ‖    ‖
    N·N(C6H5)·C·NH·N
```

. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-p-toluyl-pyrazol und 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr bei 180—200° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 746). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 226°.

**2-Phenyl-5.2'-dimethyl-5'-p-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]** $C_{19}H_{18}N_4$ =

```
CH3·C—————C—————C·C6H4·CH3
    ‖     ‖      ‖
    N·N(C6H5)·C·N(CH3)·N
```

. *B.* Aus 2-Phenyl-5-methyl-5'-p-tolyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol] und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 747). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser.

3. ***2-Methyl-3-äthyl-1.4.5-triaza-6.7-benzo-indolizin*** („Methyläthylpyrazobenzotriazin") $C_{12}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-äthyl-pyrazol mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter guter Kühlung und trägt das Reaktionsgemisch in siedendes, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 535). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol) oder hellbraune Tafeln (aus Ligroin). F: 106°. $Kp_{14}$: 210°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser; sehr schwer löslich in verd. Alkalilaugen; mit blutroter Farbe löslich in Schwefelsäure.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-14}N_4$.

**2.5-Dimethyl-7-phenyl-1.3.4-triaza-indolizin**, „Dimethylphenyltriazopyrimidin" $C_{13}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol und Benzoylaceton in siedendem Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 378). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 110—111°. Leicht löslich in kaltem Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig, Essigester und Chloroform, schwer in warmem Wasser, sehr schwer in siedendem Äther und Ligroin.

## H. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_4$.

### 1. Stammkerne $C_{14}H_{12}N_4$.

1. ***3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}^{N\cdot NH}_{NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$.

**1.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-3.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{26}H_{18}O_4N_6$ = $C_6H_5\cdot C{<}^{N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)}_{N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 373)*. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Behandeln von Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] mit alkoh. Ammoniak (PONZIO, *G.* **40** I, 82). — Rote Prismen (aus Chloroform). F: 312° (Zers.).

2. ***3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 374)*. *B.* {Entsteht als Hauptprodukt ....; *A.* **297**, 236, 240, 258}; vgl. a. Franzen, Kraft, *J. pr.* [2] **84**, 129). — F: 160°.

2. **Stammkern** $C_{16}H_{16}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot NH\cdot N \\ N\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

„Tetraphenyl-β-tetracarbazon" $C_{28}H_{24}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Diese Verbindung ist nach Bodforss (*B.* **52**, 1763) vermutlich als 1.4-Dianilino-2.5 (oder 2.6)-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin (Formel I oder II) aufzufassen. — *B.* Beim Kochen

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot N{<}^{CH:C(C_6H_5)}_{C(C_6H_5):CH}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5\cdot NH\cdot N{<}^{CH:C(C_6H_5)}_{CH:C(C_6H_5)}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$

von ω-Brom-acetophenon mit Phenylhydrazin in Alkohol (Scholtz, *B.* **51**, 1652). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 174° (Sch.). Leicht löslich in Pyridin und Benzol, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol (Sch.).

# I. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_4$.

1. **Di-indiazen-spiran-(3.3'), 2.α; 2'.α-Bisazo-diphenylmethan** $C_{13}H_8N_4$, Formel III.

III. [Formel: zwei Benzolringe über C verbunden, je mit N:N] IV. [Formel: wie III, mit Cl an jedem Ring]

**6.6'-Dichlor-[di-indiazen-spiran-(3.3')], 4.4'-Dichlor-2.α; 2'.α-bisazo-diphenylmethan** $C_{13}H_6N_4Cl_2$, Formel IV. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenylmethan beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazo-Lösung auf 80° (Duval, *C. r.* **154**, 780) oder beim Versetzen der Diazo-Lösung mit Kaliumjodid auf dem Wasserbad (Mascarelli, Toschi, *R. A. L.* [5] **21** I, 149; *G.* **42** I, 627). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol) oder orangegelbe Krystalle (aus Pyridin). Wird bei 260° schwarz und zersetzt sich bei 265° (M., T.); zersetzt sich gegen 300° (D.). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (D.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe (M., T.). — Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 150—160° 6-Chlor-3-[4-chlor-2-oxy-phenyl]-indiazen (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 128) (M., T.).

2. **3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin** $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 376)*. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man dl-Mandelsäurenitril mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erwärmt und die entstandene Verbindung vom Schmelzpunkt 175° mit Isoamylnitrit und Eisessig kocht (Darapsky, *J. pr.* [2] **97**, 193). Aus Benzonitril und Hydrazinhydrat in Alkohol beim Durchleiten von Luft (K. A. Hofmann, Ehrhardt, *B.* **45**, 2732). Beim Behandeln von Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit Ammoniak in siedendem Alkohol oder mit Phenylhydrazin in kaltem Äther (Stollé, Helwerth, *B.* **47**, 1136, 1140). Entsteht in sehr geringer Menge aus Benzanilidimidchlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] **89**, 319). — Rote Plättchen (aus Benzol). F: 192° (B., Sch.; D.), 195° (Ho., E.).

[Formel: Tetrazinring N, N, N, N mit $C_6H_5$ an beiden C]

3. **„Triaceton-tetrapyrrol"** $C_{25}H_{32}N_4$ =

$$\begin{matrix} HC\text{——}CH & HC\text{——}CH & HC\text{——}CH & HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$$

(?). Kryoskopisch in Benzol bestimmtes Mol.-Gew.: 382 (Tschelinzew, Tronow, Ж. **48**, 117; *C.* **1923** III, 1295). — *B.* Aus Pyrrol und überschüssigem wäßrigem Aceton in Gegenwart von Salzsäure (Tsch., Tr., Ж. **48**, 116). — Hellgelb, amorph. — Einw. von Luft auf die Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Tsch., Tr., Ж. **48**, 118. Triaceton-tetrapyrrol gibt beim Oxydieren mit Chromessigsäure Maleinimid (Tsch., Tr., Ж. **48**, 138, 139; *C.* **1923** III, 1298). Verhalten gegen Hydroxylamin: Tsch., Tr., Ж. **48**, 146. Beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure entsteht „Acetonpyrrol" (S. 117) (Tsch., Tr., Ж. **48**, 119). Verhalten gegen Propylmagnesiumjodid: Tsch., Tr., Ж. **48**, 133.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_4$.

1. **Dianhydro-[1.5-dihydrazino-anthrachinon]** („Dipyrazol-anthron") $C_{14}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 380)*. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dihydrazino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, *B.* **45**, 2247). — Hellgelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Die alkoh. Lösung fluoresciert violett, auf Zugabe von alkoh. Natronlauge wird die Lösung gelb und fluoresciert grün, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser tritt blaue Fluoreszenz auf.

2. **2.3-Di-α-pyrryl-chinoxalin** $C_{16}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Di-α-pyrroyl mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Essigsäure (ODDO, *G.* **41** I, 253). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158°. — Gibt mit konz. Salzsäure eine violette Färbung. — Die Quecksilberchlorid-Verbindung, das Chloroplatinat und das Oxalat sind rot.

3. **2-Methyl-3-benzyl-1.4.5-triaza-6.7-benzo-indolizin** („Methylbenzylpyrazobenzotriazin") $C_{17}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit verd. Schwefelsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 542). — Gelbe bis gelbbraune Prismen oder Tafeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 128—130°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Eisessig mit gelber Farbe, löslich in verd. Alkohol und in Ligroin mit gelber bis brauner Farbe; die Lösungen in Ligroin fluorescieren grün; unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalilaugen; mit blutroter Farbe löslich in konz. Mineralsäuren. — Wird durch Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure oxydiert und durch Zink in verd. Schwefelsäure reduziert. — $AgC_{17}H_{13}N_4$. Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 169—170°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser mit gelblicher Farbe; mit blutroter Farbe löslich in siedender Salpetersäure (D: 1,3).

4. **„Acetonpyrrol"** $C_{28}H_{36}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 380)*. *B.* Zur Bildung aus Pyrrol und Aceton in Gegenwart von Säuren vgl. a. TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48**, 111; *C.* **1922** III, 1295; H. FISCHER, ORTH, Die Chemie des Pyrrols, I. Bd. [Leipzig 1934], S. 394. — Krystalle (aus Benzol). F: 296° (TSCH., TR., Ж. **48**, 112), 304° (TR., POPOW, Ж. **59** [1927], 330; *C.* **1927** II, 1696). Leicht löslich in Bromoform, löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löst sich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe unter geringer Zersetzung (TSCH., TR., Ж. **48**, 112). — Liefert beim Oxydieren mit Chromessigsäure Maleinimid (TSCH., TR., Ж. **48**, 138, 139). Verhalten beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad: H. FISCHER, RÖSE, *H.* **82**, 400; F., BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 70. Einw. von Propylmagnesiumjodid: TSCH., TR., Ж. **48**, 133. Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 220—230° entsteht 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., R.).

5. **„Methyläthylketon-pyrrol"** $C_{32}H_{44}N_4$, s. nebenstehende Formel.

a) „Methyläthylketon-pyrrol" vom Schmelzpunkt 149,5—150,5° *(S. 381)*. *B.* Entsteht neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 162° (s. u.), wenn man Pyrrol mit Methyläthylketon in methylalkoholischer Salzsäure zuerst ohne Wärmezufuhr und dann auf dem Wasserbad behandelt (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48**, 1198; *C.* **1923** III, 1086). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Krystallisiert aus absol. Alkohol mit $2C_2H_6O$. Schmilzt alkoholhaltig bei 80°, alkoholfrei bei 149,5—150,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Aceton und Benzol. — Entwickelt mit Propylmagnesiumjodid 4 Mol Propan (TSCH., TR., Ж. **48**, 1208).

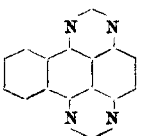
b) „Methyläthylketon-pyrrol" vom Schmelzpunkt 162°. B. s. o. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162° (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48**, 1198; *C.* **1923** III, 1086).

6. **„Methyl-n-hexyl-keton-pyrrol"** $C_{48}H_{76}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrrol und Methyl-n-hexyl-keton in alkoh. Salzsäure (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. 48, 1202; *C.* 1923 III, 1086). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 179°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Aceton und Benzol.

HC——CH HC——CH
C·NH·C—C(CH3)([CH2]5·CH3)—C·NH·C
CH3·[CH2]5·C·CH3 CH3·C·[CH2]5·CH3
C·NH·C—C(CH3)([CH2]5·CH3)—C·NH·C
HC——CH HC——CH

## L. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N_4$.

1. **3.5.8.10-Tetraaza-1.2-benzo-pyren, „Anthradipyrimidin"** $C_{16}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon oder aus „4-Amino-1-anthrapyrimidin" (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 690) durch Erhitzen mit Formamid auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* 1910 I, 1305; *Frdl.* 9, 742). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Pyridin ist farblos, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



2. **Stammkern** $C_{34}H_{44}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von Pyrrol mit Cyclohexanon und Aceton in alkoh. Salzsäure (TSCHELINZEW, TRONOW, KARMANOW, Ж. 48, 1214, 1219; *C.* 1923 III, 1087). — Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 218—220°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Entwickelt mit Propylmagnesiumjodid 2 Mol Propan (TSCH., TR., K.).

HC═CH HC——CH
C:N·C—C(CH3)2—C·NH·CH
$H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C$ $C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ (?)
C:N·C—C(CH3)2—C·NH·CH
HC═CH HC——CH

## M. Stammkerne $C_nH_{2n-26}N_4$.

**1.2-Di-[benzimidazyl-(2)]-benzol, 2.2'-o-Phenylen-di-benzimidazol** $C_{20}H_{14}N_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_4\cdot C<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$ *(S. 387)*. *B.* Beim Erhitzen von Diphthalyl, Dihydrodiphthalyl oder Phthalsäureanhydrid mit o-Phenylendiamin im Rohr auf Temperaturen zwischen 200° und 290° (LIEB, *M.* 39, 889). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Wird von 400° ab dunkel; F: 424—425° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig und in verd. Salzsäure.

**Diacetylderivat** $C_{24}H_{18}O_2N_4 = C_{20}H_{12}N_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2'-o-Phenylen-di-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (LIEB, *M.* 39, 890). — Krystalle (aus Benzol). F: 198—199°.

**Dibenzoylderivat** $C_{34}H_{22}O_2N_4 = C_{20}H_{12}N_4(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2'-o-Phenylen-di-benzimidazol mit Benzoylchlorid (LIEB, *M.* 39, 891). — Krystalle (aus Essigester). F: 229—230°. Sehr leicht löslich in Petroläther und Chloroform, löslich in Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in Äther.

## N. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_4$.

**3.6-Dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{24}N_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot C<\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\N\text{——}N\end{smallmatrix}>C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Zinkstaub und Essigsäure (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3121). Beim Kochen von 1 Mol N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin mit 3 Mol Hydrazinhydrat in Benzol (ST., LAUX, *B.* 44, 1133). — Flocken. F: 190° (ST., L.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in heißem Alkohol und Äther (ST., L.). — Liefert beim Oxydieren mit Isoamylnitrit in heißem Alkohol 3.6-Dibenzhydryl-1.2.4.5-tetrazin (ST., L.). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man 4-Amino-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol (S. 26) und N.N'-Bis-diphenylacetyl-hydrazin (ST., SCH., *B.* 45, 3119).

**1-Diphenylacetyl-3.6-dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{42}H_{34}ON_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C<\substack{NH\cdot N[CO\cdot CH(C_6H_5)_2]\\N\text{———————}N}>C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und Diphenylessigsäurechlorid in siedendem Benzol in Gegenwart von Pyridin (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3120). — Blättchen (aus Eisessig). F: 185°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-34}N_4$.

**3.6-Dibenzhydryl-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Oxydieren von 3.6-Dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Isoamylnitrit in heißem Alkohol (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1133). — Violette Nadeln. F: 172°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

$(C_6H_5)_2CH\cdot C<\substack{N=N\\N=N}>C\cdot CH(C_6H_5)_2$

**3.6-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{20}N_4Cl_2$, Formel II. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 3.6-Dibenzhydryl-1.2.4.5-tetrazin in Tetrachlorkohlenstoff im Licht einer Quecksilberdampflampe (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3120). — Violettrote Krystalle (aus Essigester). F: 162° (Zers.). Löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Äther. — Verhalten gegen alkoh. Silbernitrat-Lösung: ST., SCH. Liefert beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol 3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (s. u.). Beim Kochen der Lösung in Essigester entsteht Tetraphenylbernsteinsäuredinitril.

$(C_6H_5)_2CCl\cdot C<\substack{N=N\\N=N}>C\cdot CCl(C_6H_5)_2$

**3.6-Bis-[α-brom-benzhydryl]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{20}N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3121). — Krystalle (aus bromhaltigem Essigester). F: 162°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, kaum in Alkohol.

$(C_6H_5)_2CBr\cdot C<\substack{N=N\\N=N}>C\cdot CBr(C_6H_5)_2$

## P. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_4$.

1. **[(Acenaphthyleno-1′.2′:2.3)-(chinoxalino-2″.3″:6.7)-chinoxalin]** („Acenaphthophenazinazin") $C_{24}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acenaphthenchinon und 2.3-Diamino-phenazin in Eisessig (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 444). — Rote Nadeln (aus Chinolin). Schmilzt nicht bis 320°. Löslich in Nitrobenzol, Benzoesäuremethylester und Anilin, unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Verhalten gegen Salzsäure: U., C.

### 2. Stammkerne $C_{28}H_{20}N_4$.

1. ***3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{28}H_{20}N_4$ = $(C_6H_5)_2C:C<\substack{N:N\\N:N}>C:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 3.6-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.2.4.5-tetrazin (s. o.) mit Quecksilber in Benzol (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3121). — Schwarze Krystalle (aus Essigester). Verpufft bei schnellem Erhitzen bei ca. 170°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Essigester, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 170° oder bei längerem Kochen mit Benzol Tetraphenylbernsteinsäuredinitril. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure 3.6-Dibenzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin. Beim Behandeln mit Chlor entsteht 3.6-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.2.4.5-tetrazin (s. o.); analog verläuft die Reaktion mit Brom.

2. ***3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{28}H_{20}N_4$ = $\substack{C_6H_4\\|\\C_6H_4}>CH\cdot C<\substack{NH\cdot NH\\N\text{——}N}>C\cdot CH<\substack{C_6H_4\\|\\C_6H_4}$. *B.* Beim Kochen von N.N′-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 293) mit Hydrazinhydrat in Benzol (STOLLÉ,

MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2348). Durch Reduktion von 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (ST., M., W., *B.* **46**, 2350). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 290°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Oxydieren mit Isoamylnitrit in Benzol bei Zimmertemperatur 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin, bei Siedetemperatur 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin.

## Q. Stammkerne $C_nH_{2n-38}N_4$.

**3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Benzol mit Isoamylnitrit bei Zimmertemperatur (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2350). — Rötliche Nadeln (aus Benzol). F: 225° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, kaum in Alkohol und Äther. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin reduziert.

($C_6H_4$)($C_6H_4$)CH·C<N:N>C·CH($C_6H_4$)($C_6H_4$)

**3.6-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{16}N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin in Tetrachlorkohlenstoff im Licht einer Quecksilberdampflampe (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2350). — Violettschwarze Nadeln (aus Essigester). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in Essigester und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin.

($C_6H_4$)($C_6H_4$)CCl·C<N:N>C·CCl($C_6H_4$)($C_6H_4$)

**3.6-Bis-[9-brom-fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{16}N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und Brom in Benzol bei Zimmertemperatur (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2352). — Rotviolettes Krystallpulver (aus Essigester). Beginnt bei ca. 260° sich zu zersetzen. Löslich in Benzol, kaum löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Benzol oder beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol bei Zimmertemperatur 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin. Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung entsteht α.β-Bis-diphenylen-äthan.

($C_6H_4$)($C_6H_4$)CBr·C<N:N>C·CBr($C_6H_4$)($C_6H_4$)

## R. Stammkerne $C_nH_{2n-40}N_4$.

**3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{28}H_{16}N_4$ = ($C_6H_4$)($C_6H_4$)C:C<N:N>C:C($C_6H_4$)($C_6H_4$). *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Isoamylnitrit in Benzol auf dem Wasserbad (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2351). Beim Schütteln von 3.6-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin oder 3.6-Bis-[9-brom-fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin mit Quecksilber in Benzol bei Zimmertemperatur (ST., M., W.). — Grüne Prismen (aus Benzol). Verpufft bei ca. 240°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Essigester, kaum löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 240° oder bei mehrtägigem Kochen in Benzol entsteht 9.9'-Dicyan-difluorenyl-(9.9'). Liefert beim Behandeln mit Chlor 3.6-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.2.4.5-tetrazin; reagiert analog mit Brom.

## S. Stammkerne $C_nH_{2n-54}N_4$.

**2.3.2'.3'-Tetraphenyl-dichinoxalyl-(6.6')** $C_{40}H_{26}N_4$, s. nebenstehende Formel (*S.* 393). F: 299—300° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 2303).

($C_6H_5$)₂-Chinoxalinyl—Chinoxalinyl-($C_6H_5$)₂

### T. Stammkerne $C_nH_{2n-58}N_4$.

**4.4'-Dimethyl-5.6; 7.8; 5'.6'; 7'.8'-tetrabenzo-diphenazinyl-(2.2')** $C_{42}H_{26}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 5.5'-Dinitro-3.3'-dimethyl-benzidin mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung und kondensiert das entstandene, nicht näher beschriebene 4.5.4'.5'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Phenanthrenchinon (GERBER, *B.* **21**, 749; CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1446, 1447). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 295° (C., M.).

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_4$.

**5-Oxy-tetrazol** $CH_2ON_4$ = HO·C═══N / HN·N:N (Ring) bezw. desmotrope Form.

**Bis-[1-p-tolyl-tetrazolyl-(5)]-disulfid** $C_{16}H_{14}N_8S_2$ = N═══C·S——S·C═══N / N:N·N·$C_6H_4$·$CH_3$ $CH_3$·$C_6H_4$·N·N:N. *B.* Beim Erwärmen von 1-p-Tolyl-5-mercapto-tetrazol mit Ferrichlorid in Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 376). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166—168° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol.

### 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

1. **4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin** $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel (R = H), ist desmotrop mit 4-Oxo-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin (S. 127).

**4-Äthoxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin,** „Methyltriazopyridazinhydroxylsäureäthylester" $C_8H_{10}ON_4$, s. obenstehende Formel (R = $C_2H_5$). *B.* Man kocht das Silbersalz des 4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizins mit Äthyljodid in Chloroform (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 1978). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 170—171°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Ligroin.

**4-Benzoyloxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin,** „Methyltriazopyridazinbenzoylhydroxylsäure" $C_{13}H_{10}O_2N_4$, s. obenstehende Formel (R = CO·$C_6H_5$). *B.* Aus 4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin und Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 1979). — Prismen (aus Methanol), die an der Luft verwittern; Würfel (aus Essigester). F: 157—158°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Eisessig, löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin.

2. **[Imidazyl-(4)]-[5-oxymethyl-imidazyl-(4)]-methan** $C_8H_{10}ON_4$ = HC<N—C——$CH_2$——C—N>CH / NH·CH HO·$CH_2$·C·NH bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Kochen von 2-Mercapto-4(bezw. 5)-aminomethyl-imidazol mit 10%iger Salpetersäure (PYMAN, *Soc.* **109**, 200). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 174° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_8H_{10}ON_4 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 178—179° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{10}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 197—198° (korr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Oxalat $C_8H_{10}ON_4 + 2C_2H_2O_4$. Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 165° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Benzoylderivat** $C_{15}H_{14}O_2N_4 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot C_3H_2N_2(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Verreiben von [Imidazyl-(4)]-[5-oxymethyl-imidazyl-(4)]-methan mit Benzoylchlorid und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **109**, 201). — Nadeln mit $1^1/_2\,H_2O$ (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 67—68° (korr.) oder wasserfreie Krystalle (aus Essigester) vom Schmelzpunkt 120—121° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure.

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

**5.5′-Dioxy-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)** $C_8H_{10}O_2N_4$ =

$CH_3\cdot C$——$C$————$C$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot NH\cdot C\cdot OH \quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N$.

**1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylselen-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′), „Bispseudoselenopyrin"** $C_{22}H_{22}N_4Se_2$ =

$CH_3\cdot C$——$C$————$C$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot Se\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.*

Aus Bisselenopyrin-bis-pseudojodmethylat (s. u.) beim Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und konz. Säuren.

**1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylselen-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)-bis-hydroxymethylat-(2.2′)** $C_{24}H_{30}O_2N_4Se_2$ =

$CH_3\cdot C$——$C$————$C$——$C\cdot CH_3$

$(HO)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot Se\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Formen. — Dijodid, „Bisselenopyrin-bis-pseudojodmethylat" $C_{24}H_{28}N_4I_2Se_2$. *B.* Aus Bisselenopyrin (S. 143) und Methyljodid im Rohr bei 100° (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 45). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 249°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Liefert beim Erhitzen im Vakuum Bispseudoselenopyrin (s. o.).

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_4$.

**Benzal-bis-dihydroharmalol** $C_{31}H_{32}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$$\left[R\cdot O\cdot C_6H_3\begin{matrix}C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot C\cdot CH\cdot NH \\ CH_2\text{—}\end{matrix}\right]_2 CH\cdot C_6H_5$$

**Dimethyläther, Benzal-bis-dihydroharmalin** $C_{33}H_{36}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Beim Kochen von Dihydroharmalin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 117) mit Benzaldehyd in Methanol (O. FISCHER, *B.* **47**, 106). — Farblose Flocken (aus verd. Salzsäure durch Natronlauge gefällt). Färbt sich am Licht gelb. — $C_{33}H_{36}O_2N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft allmählich gelblich.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_4$.

**Benzaldiharmalol** $C_{31}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (R=H).

$$\left[R\cdot O\cdot C_6H_3\begin{matrix}C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot C\cdot C{=}N \\ CH_2\text{—}\end{matrix}\right]_2 CH\cdot C_6H_5$$

**Dimethyläther, Benzaldiharmalin** $C_{33}H_{32}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel ($R=CH_3$). *B.* Aus Harmalin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 119) und Benzaldehyd beim Kochen in Methanol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1786). — Krystallpulver (aus Pyridin). F: ca. 245° (Zers.). Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Pyridin unter geringer Zersetzung; löslich in Eisessig und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_4$.

**Oxo-tetrazolin, Tetrazolon** $CH_2ON_4 = \begin{array}{c}OC\text{—}NH\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

**Tetrazolonimid** bezw. **5-Amino-tetrazol,** „Amidotetrazotsäure" $CH_3N_5 = \begin{array}{c}HN:C\text{—}NH\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 403)*. *B.* Beim Kochen von Guanyl-diazoguanyl-tetrazen (Ergw. Bd. III/IV, S. 60) mit Wasser (K. A. HOFMANN, ROTH, *B.* **43**, 684) oder mit verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure (H., HOCK, *B.* **44**, 2950). Beim Kochen von 1-Guanyl-4-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen (s. u.) mit verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure (H., H., *B.* **44**, 2949). Aus 5.5'-Diazoaminotetrazol (S. 190) beim Kochen mit verd. Säuren oder beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure (H., H., *B.* **43**, 1867, 1870). — Liefert beim Diazotieren in Gegenwart von Natriumacetat 5.5'-Diazoaminotetrazol (H., H., *B.* **43**, 1867). — $AgCH_2N_5 + AgNO_3$ (H., H., *B.* **44**, 2949).

**Tetrazolon-benzalhydrazon** bezw. **5-Benzalhydrazino-tetrazol, Benzaldehyd-[tetrazolyl-(5)-hydrazon]** $C_8H_8N_6 = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C\text{—}NH\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 406)*. Prismen (aus Alkohol). F: 235,5° (K. A. HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380**, 136).

**4-[Tetrazolinyliden-(5)]-tetrazen-carbonsäure-(1)-amid** bezw. **4-[Tetrazolyl-(5)]-tetrazen-carbonsäure-(1)-amid** $C_2H_5ON_9 = \begin{array}{c}H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:N\cdot N:C\text{—}NH\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, „Diazotetrazolsemicarbazid". *B.* Aus 5-Diazo-tetrazol und Semicarbazid oder Acetonsemicarbazon (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* **44**, 2950, 2951). — Krystalle mit 1 $H_2O$. F: 122°. Verpufft erst bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Bei längerem Erhitzen mit Wasser oder mit Säuren oder bei längerer Einw. von Alkalilaugen erhält man 5-Azido-tetrazol und Harnstoff bezw. dessen Spaltprodukte.

**1-Guanyl-4-[tetrazolinyliden-(5)]-tetrazen** bezw. **1-Guanyl-4-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen** $C_2H_6N_{10} = \begin{array}{c}H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot N:C\text{—}NH\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Diazotetrazol und Aminoguanidin (K. A. HOFMANN, HOCK, ROTH, *B.* **43**, 1091). — Ziemlich beständige, gelbliche Nadeln mit 1 $H_2O$. Zersetzt sich gegen 142° (H., H., *B.* **44**, 2947). — Verpufft bei Berührung mit einer Flamme; schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion (H., H., R.; H., H.). Leicht löslich in verd. Salpetersäure (H., H.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure 5-Amino-tetrazol, Dicyan, Stickstoff und Aminoguanidin bezw. dessen Spaltprodukte (H., H.). Bei der Einw. von Natronlauge entstehen 5-Azidotetrazol, Cyanamid und Ammoniak (H., H., R.; H., H.). Beim Behandeln mit FEHLINGscher Lösung entweicht Stickstoff unter Bildung eines braunen Kupfersalzes (H., H.). — $C_2H_6N_{10} + HI + I$. Schwarzglänzende Würfel. Pleochroitisch (braun, schwarz) (H., H.). Verpufft schwach beim Erhitzen, explodiert äußerst heftig bei Berührung mit Silbernitrat und Salpetersäure. — Silbersalz. Gelb, explosiv (H., H., R.).

**1.6-Bis-[tetrazolinyliden-(5)]-hexazdien** bezw. **1.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-hexazdien** $C_2H_4N_{14} = \begin{array}{c}HN\text{—}C:N\cdot N:N\cdot N:N\cdot N:C\text{—}NH\\ N:N\cdot NH\qquad\qquad HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}N\text{==}C\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C\text{==}N\\ N:N\cdot NH\qquad\qquad HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, „Bisdiazotetrazolhydrazid". *B.* Aus salzsaurem

5-Diazo-tetrazol, salzsaurem Hydrazin und Natriumacetat unter starker Kühlung (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* 44, 2953). — Blättchen. Explodiert beim Drücken mit einem Glasstab oder beim Erhitzen auf 90° sehr heftig. — Liefert beim Behandeln mit Säuren Dicyan, Stickstoff, Ammoniak und 5-Azido-tetrazol. Beim Versetzen mit kalter konzentrierter Natronlauge entsteht ein gelbes Natriumsalz, das beim Zufügen von Wasser Stickstoff, 5-Azido-tetrazol und 5-Amino-tetrazol liefert. Verhalten gegen FEHLINGsche Lösung: H., H.

**1-Phenyl-tetrazolon-(5)** bezw. **1-Phenyl-5-oxy-tetrazol** $C_7H_6ON_4$ =

OC——NH
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. HO·C═══N
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 408*). *B.* Man behandelt symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester in wäßrig-alkoholischer Suspension mit einer sodaalkalischen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid und versetzt das Reaktionsgemisch mit Alkalilauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* 43, 2910). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 187°.

**1-Phenyl-tetrazolon-(5)-imid** bezw. **1-Phenyl-5-amino-tetrazol** $C_7H_7N_5$ =

HN:C——NH
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. $H_2N \cdot C$═══N
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* 55 [1922], 1291, 1294. — *B.* Aus Stickstoffwasserstoffsäure und Phenylsenföl in Äther unter Druck bei 60—70° (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* 43 I, 313). — Schuppen (aus Chloroform). F: 158—159° (O.-M., N.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin (O.-M., N.).

**2-Phenyl-tetrazolon-(5)-hydroxyphenylat-(3)** bezw. **2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyd** $C_{13}H_{12}O_2N_4$ =

OC————N
$HN \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot OH$ bezw.

HO·C————N
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot OH$.

Betainartiges Anhydrid, Diphenylcarbodiazon $C_{13}H_{10}ON_4$ =

$\bar{O}$·C————N
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{+}{N} \cdot C_6H_5$ (*S. 408*). *B.* {Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan ... B., P., O., *A.* 446, 281)}, zweckmäßig unter Zusatz von Isoamylnitrit (BAMBERGER, *B.* 44, 3745). — Explodiert bei 178° sowie durch Schlag. Löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure. — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 160° oder mit rauchender Salzsäure auf 120°. — Gibt beim Versetzen mit einer sehr geringen Menge Ammoniumsulfid eine rote Färbung; bei weiterem Zusatz von Ammoniumsulfid tritt Entfärbung ein unter Bildung von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid. — Das Perchlorat ist farblos, die anderen Salze sind farbig. — $C_{13}H_{10}ON_4 + HCl$. — $2C_{13}H_{10}ON_4 + 2HCl + HgCl_2$. — $2C_{13}H_{10}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. — Pikrat $2C_{13}H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$.

**1-[4-Carboxy-phenyl]-tetrazolon-(5)** bezw. **1-[4-Carboxy-phenyl]-5-oxy-tetrazol** $C_8H_6O_3N_4$ =

OC——NH
$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. HO·C═══N
$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 1-p-Tolyl-5-mercapto-tetrazol mit Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 44 I, 677). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 300°. Löslich in 200 Tln. siedendem Eisessig. Unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_8H_4O_3N_4$.

**1-Phenyl-tetrazolthion-(5)** bezw. **1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol** $C_7H_6N_4S$ =

SC——NH
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. HS·C═══N
$C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 409*). *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf das Silbersalz des Thiocarbanilsäureazids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 249) in Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* 43 I, 312). — F: 150°.

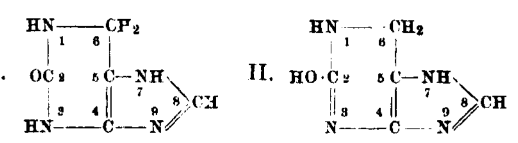
**1-p-Tolyl-tetrazolthion-(5)** bezw. **1-p-Tolyl-5-mercapto-tetrazol** $C_8H_8N_4S$ =

SC——NH
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. HS·C═══N
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N{:}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von N-p-Tolyl-thiocarbamidsäureazid mit Soda-Lösung (OLIVERI-MANDALÀ, *G.*

44 I, 675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in warmem Alkohol Bis-[1-p-tolyl-tetrazolyl-(5)]-disulfid (S. 121). Beim Oxydieren mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung erhält man in der Kälte 1-p-Tolyl-tetrazol-sulfonsäure-(5) (S. 187), in der Wärme 1-[4-Carboxy-phenyl]-tetrazolon-(5) (S. 124). — $NaC_8H_7N_4S$.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_4$.

**2-Oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin** bezw. **2-Oxy-1.6-dihydro-purin** $C_5H_6ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Desoxyxanthin.**



**1-Methyl-desoxyxanthin** $C_6H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 1-Methyl-xanthin in 65%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 20—30° (Tafel, Herterich, *B.* **44**, 1033). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle mit $^1/_2$ $H_2O$ (aus Wasser). Bräunt sich gegen 240°, verkohlt gegen 260°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in ca. 16 Tln. siedendem Wasser und in ca. 200 Tln. Wasser von 20°. Leicht löslich in verd. Alkalien und Säuren, unlöslich in Ammoniak. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Säuren unter Entwicklung von Kohlendioxyd. — Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: T., H. — Pikrat $C_6H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Alkohol.

**1.3.7-Trimethyl-desoxyxanthin, Desoxykaffein** $C_8H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 413)*. *B.* {Durch elektrolytische Reduktion von Kaffein ... an einer Bleikathode ... *Z. El. Ch.* **8**, 283}; Otto, Wäser, D. R. P. 235955; *C.* **1911** II, 240; *Frdl.* **10**, 130). Bei der elektrolytischen Reduktion von Kaffein in verd. Schwefelsäure an einer Thalliumkathode (Zerbes, *Z. El. Ch.* **18**, 623)

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

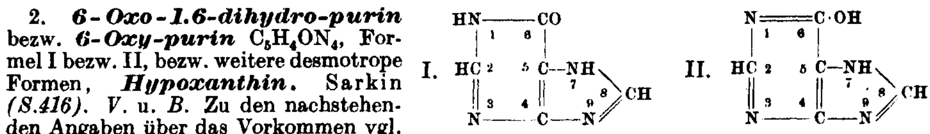
### 1. Oxo-Verbindungen $C_5H_4ON_4$.

1. ***2-Oxo-2.3-dihydro-purin*** bezw. ***2-Oxy-purin*** $C_5H_4ON_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 414)*. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monoformylderivats des 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidins (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 409) beim Erhitzen auf 150—160° (Johns, *J. biol. Chem.* **11**, 69). — Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). — $C_5H_4ON_4 + 2HCl$. Prismen oder Tafeln. — $C_5H_4ON_4 + 2HNO_3$. Prismen. — Pikrat $C_5H_4ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Wird oberhalb 210° braun, zersetzt sich bei 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

**1-Methyl-2-oxo-dihydropurin** $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monoformylderivats des 1-Methyl-4.5-diamino-pyrimidons-(2) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 410) beim Erhitzen auf 160° (Johns, *J. biol. Chem.* **11**, 78). — Prismen (aus Eisessig), mit 2 $H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 280°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol; die wasserfreie Verbindung löst sich in ca. 8 Tln. siedendem Wasser. — Pikrat $C_6H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 214° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**9-Methyl-2-oxo-dihydropurin (9-Methyl-2-oxy-purin)** $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxy-5-amino-4-methylamino-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 409) beim Erhitzen mit 85%iger Ameisensäure auf 100° und weiteren Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 130—140° (Johns, *J. biol. Chem.* **9**, 166). — Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 310°. Unlöslich in Toluol, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

2. ***6-Oxo-1.6-dihydro-purin*** bezw. ***6-Oxy-purin*** $C_5H_4ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, ***Hypoxanthin***. Sarkin *(S. 416)*. *V.* u. *B.* Zu den nachstehenden Angaben über das Vorkommen vgl.



*Hptw. Bd. XXVI, S. 417* Absatz 2. Hypoxanthin wurde isoliert aus: verschiedenen Ackerböden (SCHREINER, SHOREY, *J. biol. Chem.* **8**, 392; SCHR., LATHROP, *Am. Soc.* **34**, 1247); Steinpilzen (Boletus edulis) und Champignon (Agaricus campestris) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 547, 557); Fliegenpilzen (Amanita muscaria) (BUSCHMANN, *C.* **1912** II, 613); Hopfen (Humulus Lupulus) (CHAPMAN, *Soc.* **105**, 1903); Fischrogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 367); Fleisch des Wildkaninchens (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **37**, 479); Harn von Affen (HUNTER, *J. biol. Chem.* **18**, 111); hydrolysierter oder autolysierter Hundemilz (CORPER, *J. biol. Chem.* **11**, 32); Knochenmark von Pferden nach Hydrolyse (THAR, *Bio. Z.* **23**, 44); aus verschiedenen menschlichen Geweben nach Autolyse (LONG, *J. biol. Chem.* **15**, 449). Über das Auftreten in menschlichen Carcinomen vgl. SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 25. Über die Isolierung aus Fleischextrakt durch Fällung mit Zinkchlorid vgl. SALKOWSKI, *Bio. Z.* **55**, 254. — Hypoxanthin entsteht aus Thymus- oder Hefenucleinsäure bei Einw. von Hundeleberextrakt (AMBERG, JONES, *H.* **73**, 414). Aus Adenin bei Einw. von Schweinepankreas-Extrakt (J., *J. biol. Chem.* **9**, 136)[1]). Aus Xanthin beim Schütteln mit Chloroform und Natronlauge bei 60—70° (SUNDWIK, *H.* **76**, 487).

Sehr schwer löslich in Isoamylalkohol, leicht auf Zusatz von Ammoniak (CHAPMAN, *Soc.* **105**, 1903). — Hypoxanthin wird durch Radiumemanation nicht zersetzt (MESERNITZKY, *C.* **1912** II, 185). — Einfluß auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958. Schicksal von Hypoxanthin im Organismus von Kaninchen nach Injektion, im Organismus von Menschen und Schweinen nach peroraler Zufuhr: MENDEL, LYMAN, *J. biol. Chem.* **8**, 127; im Organismus von Affen nach Injektion: HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* **17**, 51. Erhöht den Blutdruck nach intravenöser Injektion bei Kaninchen (BACKMAN, *C.* **1912** II, 624; DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* **156**, 93). Physiologische Wirkung nach subcutaner Injektion beim Frosch: FLURY, *Ar. Pth.* **73**, 192; A. SCHMIDT, *Ar. Pth.* **85**, 147. — Nephelometrische Bestimmung in verd. Lösungen mit salmiakhaltiger ammoniakalischer Silber-Lösung bei Gegenwart von Ei-Albumin als Schutzkolloid: GRAVES, KOBER, *Am. Soc.* **37**, 2433. — Phosphorwolframat. Hellgelbe Tafeln. Unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Alkohol, schwer in Methanol und Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 17, 22). — Pikrat. Zersetzt sich bei 250—254° (unkorr.) (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **37**, 480).

Hypoxanthin-9-[d-ribofuranosid-5-phosphorsäure], Inosinsäure s. Syst. No. 4750 C.

**6-Imino-dihydropurin** bezw. **6-Amino-purin** $C_5H_5N_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Adenin** *(S. 420)*. *V.* u. *B.* Bei den nachstehendenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen ursprünglich vorhandenem und erst im Lauf der Aufarbeitung entstandenem Adenin nicht streng unterscheiden. Geringe Mengen Adenin finden sich in der Ackererde (SCHREINER, LATHROP, *Am. Soc.* **34**, 1247). Im Steinpilz (Boletus edulis) (YOSHIMURA, *C.* **1910** II, 892; WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 547, 557) und im Champignon (Agaricus campestris) (W., R., K.). In dem Pilz Cortinellus shiitake P. Henn. (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **86**, 179). Im Reisschliff (DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 605; Y., *H.* **88**, 342). In den Blättern des Maulbeerbaums (Morus alba) (MIMUROTO, *C.* **1913** I, 1036; Y., *H.* **88**, 343). Im Hopfen (Humulus Lupulus) (CHAPMAN, *Soc.* **105**, 1903). Adeningehalt von Melasse: ca. 0,09% (ANDRLIK, *C.* **1910** II, 640; STOLTZENBERG, *C.* **1912** I, 1515). Findet sich in Pollen von Ambrosia artemisifolia L. (HEYL, *Am. Soc.* **41**, 681). In den Blüten und Blättern von Chrysanthemum sinense Sabin und in Chrysanthemum coronarium L. (Y., *H.* **88**, 336, 338). In Artemisia vulgaris L. var. indica Max. (Y., *H.* **88**, 340). — In Kuhmilch (VOEGTLIN, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **33**, 146). In der Ochsenleber (SMORODINZEW, *H.* **80**, 225). In der quergestreiften Muskulatur und im Bindegewebe von Säugetieren (BENNETT, *J. biol. Chem.* **11**, 222). In menschlichen Carcinomen (SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 25). — Adenin findet sich im autolysierten Kalbshirn (TRAETTA-MOSCA, *G.* **43** II, 143), sowie im Säurehydrolysat der Hundemilz (CORPER, *J. biol. Chem.* **11**, 32) und des Pferdeknochenmarks (THAR, *Bio. Z.* **23**, 44). Adenin entsteht aus Pankreasnucleinsäure (FEULGEN, *H.* **88**, 373) bezw. Pankreas-Nucleoprotein

```
      HN———C:NH (N⁶)                 N═══C·NH₂ (N⁶)
      |1    6|                       |1    6|
III.  HC2   5C—NH\              IV.  HC2   5C—NH\
      ‖3    4‖  7 9 8>CH             ‖3    4‖  7 9 8>CH
      N———C———N//                    N———C———N//
```

[1]) Vgl. dazu *Hptw. Bd. XXVI, S. 421 Anm.*

(KNOPF, *H.* **89**, 173) bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure. Aus Hefenucleinsäure bei Einw. von verd. Salpetersäure oder Schwefelsäure (KOWALEVSKY, *H.* **69**, 248), beim Kochen mit Pikrinsäure in wäßr. Lösung (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *H.* **104**, 65) oder bei Einw. von Hefe (AMBERG, JONES, *J. biol. Chem.* **13**, 441). In guter Ausbeute entsteht Adenin neben anderen Purinbasen beim Erhitzen von nucleinsaurem Natrium mit Natriumdisulfit-Lösung unter Druck auf 160° (FEULGEN, *H.* **102**, 249). — Zur Rückgewinnung von Adenin aus Adeninpikrat[1]) stellt man eine 0,5% Adenin entsprechende Lösung in 10%igem Ammoniak dar, fällt mit ammoniakalischer Silberchlorid-Lösung und zersetzt die entstandene Silberverbindung mit heißer Salzsäure; die erhaltene Lösung von salzsaurem Adenin kann weiter über die Kupferverbindung gereinigt werden (BARNETT, JONES, *J. biol. Chem.* **9**, 94).

Adenin geht bei Einw. von Schweinepankreas-Extrakt in Hypoxanthin über (JONES, *J. biol. Chem.* **9**, 136)[2]). Schicksal von Adenin im Organismus von Menschen und Schweinen nach peroraler Zufuhr, im Organismus von Kaninchen und Hunden nach intravenöser Injektion: MENDEL, LYMAN, *J. biol. Chem.* **8**, 125, 128, 132. Schicksal im Organismus von Affen nach subcutaner Injektion: HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* **17**, 50. Physiologische Wirkung beim Frosch: FLURY, *Ar. Pth.* **73**, 192. — Nephelometrische Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen mit salmiakhaltiger ammoniakalischer Silber-Lösung bei Gegenwart von Ei-Albumin als Schutzkolloid: GRAVES, KOBER, *Am. Soc.* **37**, 2433. — $2C_5H_5N_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich, im Capillarrohr erhitzt, bei 265—270° (unkorr.) (YOSHIMURA, KANAI, *H.* **86**, 180). — $C_5H_5N_5 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangegelbe Prismen. Zersetzt sich bei ca. 251° (Y., *H.* **88**, 342; vgl. a. SALOMON, KRÜGER, *H.* **24**, 391). — $C_5H_5N_5 + 2HCl + AuCl_3 + H_2O$ *(S. 422)*. Orangefarbene Blätter (aus verd. Salzsäure). F: 218° (unkorr.; Zers.) (Y., K., *H.* **86**, 180). Wird durch warmes Wasser zerlegt (Y., K.). Geht bei 100° in das Salz $C_5H_5N_5 + HCl + AuCl_3$ über (Y., K.). — $3C_5H_5N_5 + H_3PO_4 + 12WO_3$. Schwefelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). Unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Methanol und Aceton, ziemlich leicht in wäßr. Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 17, 22; vgl. a. WECHSLER, *H.* **73**, 138). — Pikrat $C_5H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 281° (THAR, *Bio. Z.* **23**, 44), 284—287° (Y., *H.* **88**, 342), ca. 289° (MIMUROTO, *J. Coll. of Agriculture Tokyo* **5** [1912], 63).

3. ***8-Oxo-8.9-dihydro-purin (8-Oxy-purin)*** $C_5H_4ON_4$, Formel I.

```
     N=CH                      N=CCl
I.   HC   C—NH               II. ClC   C———NH
     N—C—NH >CO                  N—C—N(CH3) >CO
```

**9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxo-dihydro-purin (9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin)** $C_6H_4ON_4Cl_2$, Formel II, bezw. desmotrope Form *(S. 431)*. *B.* Beim Erhitzen von 9-Methylharnsäure mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 780). — Nadeln oder mikroskopische Täfelchen. Zersetzt sich bei 275—276° (korr.). Löslich in 200 Tln. siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_6H_6ON_4$.

1. ***4-Oxo-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin*** bezw. ***4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Methyl-triazopyridazin-hydroxylsäure") $C_6H_6ON_4$, Formel III bezw. IV *(S. 433)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit) bei 25°: $1,62 \times 10^{-5}$ (BÜLOW, *B.* **43**, 3412). — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 4-Chlor-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 112), beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Jod-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 112) (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 1979). Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 140° nicht angegriffen (B., H., *B.* **43**, 1983). Wird beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 280° völlig zersetzt (B., H., *B.* **43**, 1984). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Chloroform entsteht 4-Äthoxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 121) (B., H., *B.* **43**, 1978). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf die freie Verbindung in Pyridin bei 0° erhält man 4-Benzoyloxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 121) (B., H., *B.* **43**, 1979). Bei Einw. von siedendem Phenylhydrazin bildet sich unter anderem 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (B., H., *B.* **43**, 1977, 1983). — Hydrazinsalz $C_6H_6ON_4 + N_2H_4$. Blätter (B., H., *B.* **43**, 1983).

```
          H2C—CO—C=N                          OH
III.       |       |   >N      IV.       HC=C—C=N
        CH3·C=N—N—CH                      |      |   >N
                                       CH3·C=N—N—CH
```

---

1) Vgl. a. STIEHLER, HUFFMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1736.

2) Vgl. dazu *Hptw. Bd. XXVI, S. 421 Anm.*

**4-Thion-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin** bezw. **4-Mercapto-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin** („Methyl-triazopyridazin-sulfhydroxylsäure") $C_6H_6N_4S$, Formel I bezw. II. *B.* Bei Einw. von Kaliumhydrosulfid auf 4-Chlor-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin (S. 112) in Wasser (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 1981). — Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus Soda-Lösung durch Schwefeldioxyd gefällt). Sintert bei 150°; ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in siedendem Äther, Benzol und Chloroform. Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Ist leicht oxydierbar. — Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen: B., H.

I. $H_2C{<}^{CS\,-\,C=N}_{\,}$ … $CH_3\cdot C=N-N-CH=N$

II. SH; $HC=C-C=N$; $CH_3\cdot C=N-N-CH=N$

2. ***2-Oxo-6-methyl-2.3-dihydro-purin (2-Oxy-6-methyl-purin)*** $C_6H_6ON_4$, Formel III.

**2-Oxo-6.9-dimethyl-dihydropurin (2-Oxy-6.9-dimethyl-purin)** $C_7H_8ON_4$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-5-amino-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 414) mit 85%iger Ameisensäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **12**, 94). — Krystalle. Ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol und kaltem Wasser; löslich in ca. 400 Tln. siedendem Wasser. — Pikrat $C_7H_8ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Zersetzt sich bei 224°.

III. $N=C\cdot CH_3$; $OC\ \ C-NH>CH$; $HN-C-N$

IV. $N=C\cdot CH_3$; $OC\ \ C-N>CH$; $HN-C-N(CH_3)$

**9-Äthyl-2-oxo-6-methyl-dihydropurin (9-Äthyl-2-oxy-6-methyl-purin)** $C_8H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-5-amino-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 415) mit 85%iger Ameisensäure auf dem Wasserbad und weiteren Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—180° (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 517). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 256° und 275°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

$N=C\cdot CH_3$; $OC\ \ C-N>CH$; $HN-C-N(C_2H_5)$

3. ***2-Oxo-8-methyl-2.3-dihydro-purin*** bezw. ***2-Oxy-8-methyl-purin*** $C_6H_6ON_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 409) mit Acetanhydrid auf 140°, behandelt das entstandene Gemisch von Mono- und Diacetylderivaten mit Kalilauge und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 240° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 71). — Prismen. Wird bei 285° braun. Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $C_6H_6ON_4+HNO_3$. Krystalle. Wird bei ca. 170° braun und zersetzt sich bei 205°. — Pikrat $C_6H_6ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Wird bei ca. 210° dunkel und zersetzt sich bei 250°. Löslich in heißem Wasser.

V. $N=CH$; $OC\ \ C-NH>C\cdot CH_3$; $HN-C-N$

VI. $N=CH$; $HO\cdot C\ \ C-NH>C\cdot CH_3$; $N-C-N$

**2-Oxo-8.9-dimethyl-dihydropurin (2-Oxy-8.9-dimethyl-purin)** $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-5-amino-4-methylamino-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 409) mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° und weiteren Erhitzen des eingedampften Reaktionsprodukts auf 130—140° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **12**, 95). — Wasserhaltige(?) Prismen (aus Wasser). Ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Pikrat $C_7H_8ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233°.

$N=CH$; $OC\ \ C-N>C\cdot CH_3$; $HN-C-N(CH_3)$

## 3. Oxo-Verbindungen $C_7H_8ON_4$.

1. ***7-Oxo-2.5-dimethyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin*** bezw. ***7-Oxy-2.5-dimethyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Dimethyl-triazopyrimidin-hydroxylsäure") $C_7H_8ON_4$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit Acetessigester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 378). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Wasser und Methanol, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Metallsalze: B., H.

VII. $CH_3\cdot C=N-C=N>C\cdot CH_3$; $H_2C-CO-N-N$

VIII. $CH_3\cdot C=N-C=N>C\cdot CH_3$; $HC=C-N-N$; OH

2. ***2-Oxo-6.8-dimethyl-2.3-dihydro-purin*** bezw. ***2-Oxy-6.8-dimethyl-purin*** $C_7H_8ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-5.6-diamino-4-methyl-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 414) mit Acetanhydrid, führt das entstandene Diacetylderivat in das Kaliumsalz über und erhitzt dieses auf 220—240° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **14**, 7). — Prismen. Wird bei 315° braun, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol selbst in der Wärme, unlöslich in Benzol. Löslich in verd. Ammoniak.

I. N=C·CH₃ / OC C—NH / HN—C—N ⟩C·CH₃ II. N=C·CH₃ / HO·C C—NH / N—C—N ⟩C·CH₃

**2-Oxo-6.8.9-trimethyl-dihydropurin** (**2-Oxy-6.8.9-trimethyl-purin**) $C_8H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Monoacetylderivat des 2-Oxy-5-amino-6-methylamino-4-methyl-pyrimidins (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 415) beim Erhitzen auf 225—230° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **12**, 93). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, fast unlöslich in Benzol. — Pikrat $C_8H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Säulen. Zersetzt sich bei 253°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N=C·CH₃ / OC C—N / HN—C—N(CH₃) ⟩C·CH₃

**9-Äthyl-2-oxo-6.8-dimethyl-dihydropurin** (**9-Äthyl-2-oxy-6.8-dimethyl-purin**) $C_9H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-5-amino-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 415) mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen des eingedampften Reaktionsprodukts auf 180° (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 518). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 230°; F: ca. 265°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

N=C·CH₃ / OC C—N / HN—C—N(C₂H₅) ⟩C·CH₃

4. **7-Oxo-2.5-dimethyl-6-äthyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin** bezw. **7-Oxy-2.5-dimethyl-6-äthyl-1.3.4-triaza-indolizin** („Dimethyl-äthyl-triazopyrimidin-hydroxylsäure") $C_9H_{12}ON_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim

III. CH₃·C=N—C=N / C₂H₅·HC—CO—N—N ⟩C·CH₃ IV. CH₃·C=N—C=N / C₂H₅·C=C—N—N ⟩C·CH₃ / OH

Kochen von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit α-Äthyl-acetessigsäureäthylester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 379). — Krystalle (aus Alkohol). F: 262°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton in der Hitze sowie in Eisessig, schwer in Essigester, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin. Verhält sich bei der Titration mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Metallsalze: B., H.

## 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_4$.

**2″-Oxo-2′-methyl-2″.3″-dihydro-[diimidazolo-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol]** bezw. **2″-Oxy-2′-methyl-[diimidazolo-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol]** $C_9H_8ON_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Di-

V. OC⟨NH—C₆H₂—N / NH—C₆H₂—NH⟩C·CH₃ VI. HO·C⟨NH—C₆H₂—N / N—C₆H₂—NH⟩C·CH₃

amino-2-methyl-benzimidazol mit Harnstoff auf 180° (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3252). Beim Kochen von salzsaurem 5.6-Diamino-benzimidazolon mit Natriumacetat und Eisessig (K., R.). Beim Kochen von 5.6-Bis-acetamino-benzimidazolon mit 20%iger Schwefelsäure (K., R.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_4$.

**7-Oxo-2-methyl-5-phenyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin** bezw. **7-Oxy-2-methyl-5-phenyl-1.3.4-triaza-indolizin** („Methyl-phenyl-triazopyrimidin-hydroxylsäure") $C_{12}H_{10}ON_4$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit Benzoylessigsäureäthylester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 380). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Ist bei 293° noch nicht geschmolzen. Löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: B., H.

I. $C_6H_5\cdot C{=}N{-}C{=}N$, $H_2C{-}CO{-}N{-}N{=}C\cdot CH_3$   II. $C_6H_5\cdot C{=}N{-}C{=}N$, $HC{=}C(OH){-}N{-}N{=}C\cdot CH_3$

## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-60}ON_4$.

**Bis-[1.2;3.4-dibenzo-phenazinyl-(6)]-keton** $C_{41}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Die Beziehungen zu der im *Hptw. Bd. XXVI, S. 439* unter dieser Formel beschriebenen Verbindung von CONSONNO (*G.* **34** I, 381) sind nicht aufgeklärt (vgl. MONTAGNE, *B.* **48**, 1029). — *B.* Beim Kochen von 3.4.3'.4'-Tetraamino-benzophenon mit Phenanthrenchinon in Eisessig (M., *B.* **48**, 1035). — Krystalle (aus Benzylacetat). Schmilzt sehr unscharf bei ca. 370°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_4$.

1. **3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_2H_2O_2N_4 = OC<\frac{NH\cdot NH}{N{=}{=}N}>CO$.

**3.6-Diimino-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin** bezw. **3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin** $C_2H_4N_6 = HN{:}C<\frac{NH\cdot NH}{N{=}{=}N}>C{:}NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\frac{N\cdot N}{N{:}N}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Aminoguanidin beim Eindunsten mit etwas mehr als 1 Mol Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung unter Luftzutritt (PONZIO, GASTALDI, *G.* **43** II, 132) oder beim Erwärmen eines innigen Gemisches mit Natriumdicarbonat unter Luftzutritt auf dem Wasserbad (P., G., *G.* **45** I, 182). — Metallglänzende, violettrote Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus ammoniakhaltigem Wasser). Die wasserfreie Verbindung ist braun und schmilzt bei ca. 204° bis 205° (Zers.) (P., G., *G.* **43** II, 134). Schwer löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (P., G., *G.* **43** II, 134). — Ist am Licht und an der Luft beständig (P., G., *G.* **43** II, 133). Zerfällt bei Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Medium unter Bildung von Aminoguanidin, Ameisensäure und Ammoniak (P., G., *G.* **44** I, 260). Ist ziemlich beständig gegen Alkalilaugen; beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren erhält man neben Stickstoff und Kohlendioxyd das entsprechende Salz des Aminoguanidins, welches bei längerem Kochen der Reaktions-Lösung in Hydrazin, Kohlendioxyd und Ammoniak gespalten wird (P., G., *G.* **43** II, 135; **44** I, 280). 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure Aminoguanidin und N.N'-Diphenyl-formazan (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 220); reagiert analog mit 4-Brom-phenylhydrazin (P., G., *G.* **44** I, 263). — $C_2H_4N_6 + HCl$. Orangegelbe Blättchen (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich gegen 200° (P., G., *G.* **43** II, 136). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. — Hydrobromid. Gelbe Blättchen. Explodiert gegen 120° (P., G., *G.* **45** I, 183). Verändert sich

an der Luft. — $C_2H_4N_6 + HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Die gelbbraune, wasserfreie Verbindung schmilzt bei 180—182° (Zers.) (P., G., *G.* **43** II, 136). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Carbonat $C_2H_4N_6 + H_2CO_3$. Orangegelbe Blättchen. Verliert bei 100° Kohlendioxyd und Wasser (P., G., *G.* **45** I, 183). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Pikrat. Gelb, amorph (P., G., *G.* **45** I, 183). — Oxalat $2C_2H_4N_6 + C_2H_2O_4$. Orangerote Prismen. Zersetzt sich gegen 205° (P., G., *G.* **43** II, 137). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. **Dioxo-hexahydro-[imidazolo-4′.5′:4.5-imidazol], α.β;α.β-Diureylen-äthan, „Glyoxaldiurein", „Acetylendiurein"** (Glykoluril, Acetylenharnstoff) $C_4H_6O_2N_4 = OC\!\left\langle\begin{matrix} NH\cdot CH\cdot NH \\ NH\cdot CH\cdot NH \end{matrix}\right\rangle\!CO$ *(S. 441).* Ist in saurer und alkal. Lösung beständig gegen Wasserstoffperoxyd (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **40**, 1132). Spaltet bei Einw. von Natriumhypochlorit Stickstoff ab (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1995; v. CORDIER, *M.* **33**, 788).

3. **2.2′-Dioxo-4.5-dimethyl-hexahydro-[imidazolo-4′.5′:4.5-imidazol], β.γ;β.γ-Diureylen-butan, 7.8-Dimethyl-acetylen-diurein** $C_6H_{10}O_2N_4 = OC\!\left\langle\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3)\cdot NH \\ NH\cdot C(CH_3)\cdot NH \end{matrix}\right\rangle\!CO$ *(S. 445).* Spaltet bei Einw. von Natriumhypochlorit Stickstoff ab (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1995).

4. **β.δ;β.δ-Diureylen-pentan** („Diureinopentan") $C_7H_{12}O_2N_4$, Formel I *(S. 446).* *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung (HALE, *Am. Soc.* **37**, 1551).

I. $\begin{matrix} HN\text{—}C(CH_3)\text{—}NH \\ OC \quad CH_2 \quad CO \\ HN\text{—}C(CH_3)\text{—}NH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HN\text{—}C(CH_3)\text{—}NH \\ SC \quad CH_2 \quad CS \\ HN\text{—}C(CH_3)\text{—}NH \end{matrix}$

β.δ;β.δ-**Bis-thioureylen-pentan** („Dithioureinopentan") $C_7H_{12}N_4S_2$, Formel II. *B.* Bei langem Aufbewahren von Thioharnstoff und Acetylaceton in alkoh. Lösung am Licht (HALE, *Am. Soc.* **37**, 1551). — Krystalle (aus Acetylaceton). Zersetzt sich bei ca. 265°. Löslich in Acetylaceton, sehr schwer löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren. — Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure β.δ;β.δ-Diureylen-pentan.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_4$.

**Dilactam der α′-Hydrazono-α-hydrazino-α-methyl-glutarsäure** $C_6H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf α-Chlor-α′-oxo-α-methyl-glutarsäure-diäthylester(?) (Ergw. Bd. III/IV, S. 280) (GAULT, *C. r.* **157**, 136). — F: 230° (Zers.).

$\begin{matrix} N{=}C\text{———}CO \\ HN \quad CH_2 \quad NH \\ OC\text{—}C(CH_3)\text{—}NH \end{matrix}$

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. ***2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin*** bezw. ***2.6-Dioxy-purin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, ***Xanthin*** *(S. 447).*

III. $\begin{matrix} HN^{1}\text{——}^{6}CO \\ OC^{2} \quad {}^{5}C\text{—}NH^{7}\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad {}^{8}CH \\ HN^{3}\text{——}^{4}C\text{—}N^{9}\diagup \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} N^{1}\text{===}^{6}C\cdot OH \\ HO\cdot C^{2} \quad {}^{5}C\text{—}NH^{7}\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad {}^{8}CH \\ N^{3}\text{——}^{4}C\text{—}N^{9}\diagup \end{matrix}$

*V. u. B.* Bei den nachstehenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen ursprünglich vorhandenem und erst im Lauf der Aufarbeitung entstandenem Xanthin nicht streng unterscheiden; vgl. a. Hptw. Bd. XXVI, S. 447 Anm. 3. Geringe Mengen Xanthin

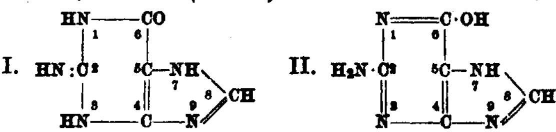
finden sich in verschiedenen Ackerböden (SCHREINER, SHOREY, *J. biol. Chem.* 8, 391; SCHR., LATHROP, *Am. Soc.* 34, 1247). Im Champignon (Agaricus campestris) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* 79/80, 557). In den Schößlingen von Aralia cordata (MIYAKE, *J. biol. Chem.* 21, 508). In Fischrogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* 54, 366). Im Fleisch des Wildkaninchens (YOSHIMURA, *Bio. Z.* 37, 477). Im Harn von Affen (HUNTER, *J. biol. Chem.* 18, 110). In der glatten Muskulatur (Retractor penis) des Ochsen (BUGLIA, COSTANTINO, *H.* 83, 48). Wurde nach vorangegangener Säurehydrolyse oder Autolyse aus Hundemilz (CORPER, *J. biol. Chem.* 11, 32), nach Autolyse aus Kalbshirn (TRAETTA-MOSCA, *G.* 43 II, 142), nach Säurehydrolyse aus Pferdeknochenmark erhalten (THAR, *Bio. Z.* 23, 44). — Xanthin tritt nach Verfütterung von Guanin in den Exkrementen von Enten auf (SCAFFIDI, *Bio. Z.* 47, 222). Bildet sich ferner aus Guanin bei Einw. von wäßr. Auszügen aus Hundeleber (AMBERG, JONES, *H.* 73, 410) oder aus Schweinepankreas (J., *J. biol. Chem.* 9, 135). Aus Guanylsäure bei Einw. von wäßr. Ochsenmilz-Extrakt (J., *J. biol. Chem.* 9, 134). Entsteht aus Thymusnucleinsäure oder Hefenucleinsäure bei Einw. von wäßr. Hundeleber-Extrakt (A., J., *H.* 73, 413). — Xanthin entsteht bei längerem Kochen von Guanin mit 25%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 43, 805). Beim Kochen von 2-Mercapto-hypoxanthin-S-essigsäure (S. 166) mit 20%iger Salzsäure (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* 14, 305). Bei innigem Vermengen von Harnsäure mit Calciumformiat, Calciumhydroxyd und etwas Wasser und nachfolgendem Erhitzen bis zur beginnenden Gasentwicklung (SUNDWIK, *Skand. Arch. Physiol.* 25, 256; *C.* 1911 I, 1411).

Xanthin wird durch Radiumemanation nur wenig zersetzt (MESERNITZKY, *C.* 1912 II, 185). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure eine Verbindung, die ungefähr die Zusammensetzung eines Bis-oxymethyl-xanthins $C_7H_8O_4N_4$ besitzt und den Formaldehyd beim Behandeln mit verd. Natronlauge abspaltet (BAYER & Co., D. R. P. 254488; *C.* 1913 I, 197; *Frdl.* 11, 963). — Xanthin wird bei Einw. des wäßr. Extrakts von Affenleber in Gegenwart von Luft zerstört (WELLS, *J. biol. Chem.* 7, 175). Verläßt nach subcutaner Verabreichung an Affen den Organismus zu einem erheblichen Teil unangegriffen, zum Teil in Form von Harnsäure (HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* 17, 49). Beim Menschen tritt nach Eingabe per os (KRÜGER, SCHMID, *H.* 34, 562; MENDEL, LYMAN, *J. biol. Chem.* 8, 132) sowie nach subcutaner Injektion einer Lösung in Piperazin (LEVINTHAL, *H.* 77, 274) Vermehrung der Harnsäure-Ausscheidung ein. Physiologische Wirkung beim Frosch: FLURY, *Ar. Pth.* 73, 192; A. SCHMIDT, *Ar. Pth.* 85, 147; SECHER, *Ar. Pth.* 77, 89. Erhöht nach Injektion den Blutdruck bei Kaninchen (BACKMAN, *C.* 1912 II, 624; DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* 156, 93). Physiologische Wirkung beim Hund nach intravenöser Injektion einer Lösung in Piperazin: EWALD, *C.* 1913 I, 1216. — Einfluß auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* 153, 958. — Xanthin gibt mit Phenol und Alkalihypochlorit-Lösung eine olivgrüne Färbung (THOMAS, *Bl.* [4] 11, 798). Eine (unspezifische) grüne Färbung entsteht auch bei Einw. von Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei 100° (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] 11, 73). Nephelometrische Bestimmung mit salmiakhaltiger ammoniakalischer Silber-Lösung bei Gegenwart von Ei-Albumin als Schutzkolloid: GRAVES, KOBER, *Am. Soc.* 37, 2433.

Phosphorwolframat. Hellgelbe Tafeln. Unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Methanol und Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 18, 22).

## *A. Funktionelle Derivate des Xanthins.*

**6-Oxo-2-imino-tetrahydropurin** bezw. **6-Oxy-2-amino-purin** $C_5H_5ON_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Guanin** *(S. 449)*. *V.* u. *B.* Bei den nachstehenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen ursprünglich vorhandenem und erst im Lauf der Aufarbeitung entstandenem Guanin nicht streng unterscheiden. Guanin wurde in einem mit Dampf erhitzten Ackerboden gefunden (LATHROP, *Am. Soc.* 34, 1260). Im Steinpilz (Boletus edulis) (WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* 79/80, 547). Im Reisschliff (DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* 8, 613). In den Schößlingen von Aralia cordata (MIYAKE, *J. biol. Chem.* 21, 508). In der Kuhmilch (VOEGTLIN, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 33, 145). In der Ochsenleber (SMORODINZEW, *H.* 80, 223). In der quergestreiften Muskulatur und im Bindegewebe von Säugetieren (BENNETT, *J. biol. Chem.* 11, 222). Findet sich im Säurehydrolysat der Hundemilz (CORPER, *J. biol. Chem.* 11, 32) und des Pferdeknochenmarks (THAR, *Bio. Z.* 23, 44). — Guanin entsteht aus Hefenucleinsäure beim Kochen mit wäßr. Pikrinsäure (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *H.* 104, 71), mit verd. Salpetersäure oder Schwefelsäure (KOWALEVSKY, *H.* 69, 248) oder bei Einw. von Preßhefe (AMBERG, JONES, *J. biol. Chem.* 13, 441). Aus dem Natriumsalz der Thymusnucleinsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 135° (STEUDEL,



*H.* 77, 506). *Darst.* durch Erhitzen von nucleinsaurem Natrium mit Natriumdisulfit auf 160°, wobei nur Guanin zur Abscheidung gelangt: FEULGEN, *H.* 102, 248.

Guanin liefert bei 8-stdg. Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 90° 3%, bei 4-stdg. Erhitzen mit 60%iger Salpetersäure 18% Oxalsäure (MÖRNER, *H.* 95, 273). Geht beim Kochen mit 25%iger Salzsäure in Xanthin über (E. FISCHER, *B.* 43, 805; vgl. a. BANG, *Bio. Z.* 26, 304). Liefert beim Behandeln mit Methylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 65—70° 7-Methyl-guanin und 1.7-Dimethyl-guanin (TRAUBE, DUDLEY, *B.* 46, 3844; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 264011; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 966).

Guanin kann Schimmelpilzen als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle dienen (KOSSOWICZ, *Bio. Z.* 67, 397; *C.* 1913 I, 1297). — Überführung in Xanthin durch Fermentauszüge aus Schweinepankreas oder Hundeleber: JONES, *J. biol. Chem.* 9, 135; AMBERG, J., *H.* 73, 410. — Physiologische Wirkung beim Frosch: FLURY, *Ar. Pth.* 73, 192; A. SCHMIDT, *Ar. Pth.* 85, 149. — Bei Verfütterung von Guanin an Enten erfolgt Mehrausscheidung von Xanthin und Harnsäure (SCAFFIDI, *Bio. Z.* 47, 219). Verhalten im Organismus des Affen nach Injektion: HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* 17, 48. Verhalten im Organismus von Menschen und Säugetieren: MENDEL, LYMAN, *J. biol. Chem.* 8, 115. Setzt nach Injektion bei Hasen und Hunden den Blutdruck herab (DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* 154, 1109) und mäßigt die durch Adrenalin hervorgerufene Glucosurie (DE., DO., *C. r.* 157, 946). Physiologische Wirkung beim Hund nach intravenöser Injektion: EWALD, *C.* 1913 I, 1216. — Guanin gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei 100° eine unspezifische grüne (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] 11, 73), mit Phenol und Alkalihypochlorit-Lösung eine dunkel-kastanienbraune Färbung (TH., *Bl.* [4] 11, 798). Mikrochemischer Nachweis in Geweben: GIACOMO, *C.* 1910 II, 1094. Nephelometrische Bestimmung mit salmiakhaltiger ammoniakalischer Silber-Lösung bei Gegenwart von Ei-Albumin als Schutzkolloid: GRAVES, KOBER, *Am. Soc.* 37, 2433. — Phosphorwolframat. Strohgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methanol und Aceton, ziemlich leicht in wäßr. Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 17, 22; vgl. a. WECHSLER, *H.* 73, 138).

```
CH3·N—CO
   OC  C—NH
   |   ||    >CH
   HN—C——N
```

**1-Methyl-xanthin** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 453*). *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-guanin mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit auf dem Wasserbad (TRAUBE, DUDLEY, *B.* 46, 3848). — Leicht löslich in Ammoniak (TR., D.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 65%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 20—30° 1-Methyl-desoxyxanthin (S. 125) (TAFEL, HERTERICH, *B.* 44, 1033).

```
   HN—CO
   OC  C—NH
   |   ||    >CH
CH3·N—C——N
```

**3-Methyl-xanthin** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 453*). Gibt beim Erwärmen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung eine Verbindung (Methyl-oxymethyl-xanthin?), die schon durch Wasser leicht gespalten wird (BAYER & Co., D. R. P. 254488; *C.* 1913 I, 197; *Frdl.* 11, 963). — Verwendung zur Schädlingsbekämpfung: B. & Co., D. R. P. 305926; *C.* 1918 II, 239.

```
HN—CO
OC  C—N(CH3)
|   ||       >CH
HN—C———N
```

**7-Methyl-xanthin, Heteroxanthin** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 454*). *B.* {Beim Behandeln von 7-Methyl-guanin mit salpetriger Säure .... *H.* 26, 391}; TRAUBE, DUDLEY, *B.* 46, 3845). — Natriumsalz. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

```
  CH3·N—CO
  HN:C  C—NH
     |  ||    >CH
    HN—C——N
```

**1-Methyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin, 1-Methyl-guanin** $C_6H_7ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-6-amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 696) beim Erhitzen auf 290—295° oder bei längerem Kochen mit Ameisensäure (D: 1,2) (TRAUBE, DUDLEY, *B.* 46, 3847; BAYER & Co., D. R. P. 262470; *C.* 1913 II, 633; *Frdl.* 11, 965). — Krystalle (aus Wasser), Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). Verkohlt bei höherer Temperatur (T., D.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in Mineralsäuren und Ammoniak, ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen (T., D.; B. & Co.). Die Salze mit Mineralsäuren werden schon durch kaltes Wasser zerlegt (T., D.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 1-Methyl-xanthin (T., D.). Liefert bei Einw. von Methylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 60—70° 1.7-Dimethyl-guanin (T., D.; B. & Co.). Beim Erhitzen mit 3 Mol Methyljodid und verd. Natronlauge im Rohr auf 65—70° entsteht das Jodmethylat des 1.7-Dimethyl-guanins (S. 136) (T., D.). — Salze: T., D. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Salzsäure). — Sulfat. Tafeln und Nadeln. — Nitrat. Prismen (aus verd. Salpetersäure). — Natriumsalz. Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Natronlauge). Leicht löslich. — Silbernitrat-Doppelsalz. Nadeln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure.

**7-Methyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin (7-Methyl-6-oxy-2-amino-purin), 7-Methyl-guanin, Epiguanin** $C_6H_7ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 455)*. *B.* Neben 1.7-Dimethyl-guanin beim Behandeln von Guanin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 65—70° mit Methylchlorid unter geringem Überdruck (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3844).

HN—CO
HN:C C—N(CH₃)\>CH
HN—C——N//

**1.3-Dimethyl-xanthin, Theophyllin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 455)*. Löslichkeit und kryoskopisches Verhalten in Wasser und in wäßr. Natriumbenzoat-Lösung: PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **19** I, 485. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $1,2 \times 10^{-14}$ (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. WEISSE, LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 268, 276). Zerstäubungselektrizität der wäßr. Lösungen bei Gegenwart von Salzsäure: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 27. — Theophyllin gibt in wäßr. Suspension beim Einleiten von Chlor bis eben zur völligen Lösung 1.3-Dimethyl-harnsäure-glykol (S. 174), bei längerem Einleiten Dimethylalloxan (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 437) (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 132). Leitet man Chlor in ein Gemisch aus Theophyllin, Chloroform und Methanol bezw. Alkohol, so erhält man 1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure bezw. 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438, 439) (BI., STR., *A.* **404**, 144, 147). Beim Chlorieren von wasserfreiem Theophyllin in Eisessig bei Gegenwart von etwas Jod bildet sich 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) (BI., STR., *A.* **413**, 159). Beim Erhitzen von Theophyllin mit Brom bis auf 150° (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 3142) oder beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder absol. Alkohol (BI., STR., *A.* **404**, 136) entsteht 8-Brom-theophyllin. Beim Behandeln mit Mercurosalzen in saurer Lösung erhält man eine amorphe Mercuroverbindung (ROSENTHALER, ABELMANN, D. R. P. 282376; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 851), bei Einw. von Mercuriacetat in verd. Essigsäure 8.8'-Mercuri-di-theophyllin(?) (S. 191) (Ro., A., D. R. P. 282377; *C.* **1915** I, 582; *Frdl.* **12**, 852). Theophyllin gibt mit Formaldehyd eine bei ca. 265° schmelzende Verbindung (Oxymethyl-theophyllin?) (BAYER & Co., D. R. P. 254488; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 963). Über wasserlösliche Verbindungen von Theophyllin mit $^3/_4$—1 Mol Äthylendiamin bezw. Piperazin vgl. Chem. Werke BYK, D. R. P. 223695, 224981; *C.* **1910** II, 515, 700; *Frdl.* **10**, 1180, 1181. Bildet mit den Salzen der N-Methylsulfonsäuren isocyclischer und heterocyclischer Amine, z. B. Anilinomethansulfonsäure, wasserlösliche Additionsverbindungen (s. u.) (ABELIN, *C.* **1919** III, 957). Kuppelt mit diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin zu [2.5-Dichlorbenzol]-⟨1 azo 8⟩-theophyllin (S. 158) (KALLE & Co., D. R. P. 230401; *C.* **1911** I, 439; *Frdl.* **10**, 1178). Liefert beim Erhitzen mit Epichlorhydrin unter Druck auf 130° 7-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-theophyllin (S. 138) (Chem. Werke BYK, D. R. P. 224159; *C.* **1910** II, 516; *Frdl.* **10**, 1180). — Einw. von Organbrei: J. SCHMID, *H.* **67**, 155. Physiologische Wirkung auf quergestreifte Muskeln des Frosches: SECHER, *Ar. Pth.* **77**, 91. Zur diuretischen Wirkung vgl. WIDMER, *Z. Biol.* **64**, 315, 339; SPIRO, *Ar. Pth.* **84**, 123, 153. — Mikrochemische Reaktion mit Sublimat: WAGENAAR, *C.* **1914** I, 1026. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 687.

CH₃·N—CO
OC C—NH\>CH
CH₃·N—C——N//

Verbindung mit anilinomethansulfonsaurem Natrium. Krystalle. Zersetzt sich bei 216—217° (ABELIN, BÜRGI, PERELSTEIN, D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Verbindung mit p-toluidinomethansulfonsaurem Natrium. Krystalle. Zersetzt sich bei 219—220° (A., B., P., D. R. P. 290600). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Verbindung mit methyl-β-naphthylamin-ω-sulfonsaurem Natrium *(Hptw.. Bd. XII, S. 1280)*. Zersetzt sich bei 217° (A., B., P., D. R. P. 290600). — Verbindung mit p-phenetidinomethansulfonsaurem Natrium. Zersetzt sich bei 210—211° (A., B., P., D. R. P. 290600). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — Verbindung mit dem Lithiumsalz der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (A., P., *A.* **411**, 228; A., B., P., D. R. P. 285579, 287801; *C.* **1915** II, 449, 1033; *Frdl.* **12**, 777, 778). — Verbindung mit dem Natriumsalz der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (A., P.; A., B., P., D. R. P. 285579, 287801). Beide Salze wirken stark diuretisch und geben in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (A., B., P., D. R. P. 285579, 287801). — Verbindung mit dem Natriumsalz der 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6). Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (BAYER & Co., D. R. P. 264389; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 964). Ist beständig gegen stark verdünnte Salzsäure. — Verbindung mit dem Natriumsalz der Antipyrylamino-methansulfonsäure. Farbloses Pulver. Zersetzt sich bei 190—191° (A., B., P., D. R. P. 290600). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**1.7-Dimethyl-xanthin, Paraxanthin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 456)*. *B.* Beim Behandeln von 1.7-Dimethyl-guanin in heißer verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3850). — Nadeln (aus Wasser). F: 294—295° (T., D.). — Physiologische Wirkung beim Frosch: FLURY, *Ar. Pth.* **73**, 192.

$CH_3 \cdot N$—CO
OC C—N($CH_3$)
HN—C——N ⟩CH

**3.7-Dimethyl-xanthin, Theobromin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 457)*. Löslich in Trichloräthylen (GOWING-SCOPES, *Analyst* **35**, 240). Löslichkeit in Trichloräthylen und in Dichloräthylen bei 15°: WESTER, *C.* **1915** I, 248. Löslich in ca. 1600 Tln. Wasser von 17° (PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 293), leichter löslich in wäßr. Natriumbenzoat-Lösung (P., A., *R. A. L.* [5] **19** I, 486). Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Natriumsalicylat-Lösung: P., A., *R. A. L.* [5] **21** I, 292. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **25** I, 646. Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen bei Gegenwart von Salzsäure: C. CHRISTIANSEN, J. CHRISTIANSEN, *H.* **107**, 26.

HN—CO
OC C—N($CH_3$)
$CH_3 \cdot N$—C——N ⟩CH

Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Theobromin in Chloroform bei Zimmertemperatur entsteht 8-Chlor-theobromin (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1526); Verhalten bei weiterem Einleiten von Chlor: BI., T. Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Theobromin, Eisessig und etwas mehr als der berechneten Menge Wasser unterhalb 50° erhält man 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (BI., T.). Beim Chlorieren von Theobromin in Eisessig ohne Kühlung erhält man 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) (BI., DAMM, *A.* **406**, 32). Leitet man Chlor in ein Gemisch von Theobromin und Alkohol, zweckmäßig bei Gegenwart von Chloroform, so bilden sich 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther (S. 176) und salzsaures 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 605) (BI., DAMM, *A.* **406**, 44, 68); analog verläuft die Reaktion mit Methanol (BI., DAMM, *A.* **406**, 50, 70). Theobromin liefert beim Behandeln mit einer Lösung von Chlorjod in konz. Salzsäure ein in verd. Natronlauge leicht lösliches gelbliches Pulver, das beim Erhitzen reichlich Jod abgibt (COHN, *P. C. H.* **53**, 34). Beim Behandeln mit Mercuronitrat in salpetersaurer Lösung erhält man eine Mercuroverbindung [Prismen; ist bei 300° noch nicht geschmolzen; schwer löslich in Wasser] (ROSENTHALER, ABELMANN, D. R. P. 282376; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 851), beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Wasser oder Alkalilauge 8.8′-Mercuri-di-theobromin(?) (S. 191) (RO., A., D. R. P. 282377; *C.* **1915** I, 582; *Frdl.* **12**, 852). Theobromin liefert beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge reichliche Mengen Kaffein (B., DAMM, *A.* **413**, 190). Gibt mit Formaldehyd eine in Lösung Formaldehyd abspaltende Verbindung, die sich oberhalb 300° zersetzt (Oxymethyl-theobromin?) (BAYER & Co., D.R.P. 254488; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 963).

Einfluß auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958. Wirkung auf den Muskel: VELEY, WALLER, *C.* **1910** II, 1149; SECHER, *Ar. Pth.* **77**, 89. Physiologische Wirkung beim Frosch: A. SCHMIDT, *Ar. Pth.* **85**, 145. Bei Kaninchen tritt nach subcutaner Injektion von Diuretin (s. u.) Vermehrung des Blutzuckers und Glucosurie ein (STENSTRÖM, *Bio. Z.* **49**, 227). Diuretische Wirkung beim Menschen nach verschiedener Diät: WIDMER, *Z. Biol.* **64**, 325. — Theobromin gibt mit Chromschwefelsäure eine unspezifische grüne Färbung (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 73). Wird in verdünnter wäßriger Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, *C.* **1919** II, 42; *P. C. H.* **54**, 1066; WAGENAAR, *C.* **1914** I, 1026. Zur Bestimmung von Theobromin vgl. MONTHULÉ, *C.* **1911** I, 1722; DÉBOURDEAUX, *C.* **1917** II, 136; SAVINI, *C.* **1917** II, 650; RADFORD, BREWER, *C.* **1917** II, 777. Zur Bestimmung neben Kaffein vgl. a. GORI, *C.* **1914** I, 1378. Bestimmung im Diuretin: ANNELER, *C.* **1910** I, 1461.

$C_7H_8O_2N_4 + HCl + H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 418. — $Ca(C_7H_7O_2N_4)_2 + 9H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Löslich in 64 Tln. Wasser von 16°, in 14 Tln. Wasser von 100°, in 625 Tln. siedendem Alkohol (ROUSSEAU, *C. r.* **160**, 363). Wird schon durch das Kohlendioxyd der Luft zerlegt. — Verbindung von Theobromin mit Salicylsäure $C_7H_8O_2N_4 + C_7H_6O_3$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bo. — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumsalicylat, Diuretin *(S. 460)*. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 686.

**1.7-Dimethyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin, 1.7-Dimethyl-guanin** $C_7H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 460)*. *B.* Beim Einleiten von Methylchlorid in eine Lösung von Guanin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 65—70° unter geringem Überdruck (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3844; BAYER & Co., D. R. P.

$CH_3 \cdot N$—CO
HN:C C—N($CH_3$)
HN—C——N ⟩CH

264011; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 966). In gleicher Weise aus 1-Methyl-guanin (T., D., *B.* **46**, 3849; *B.* & Co., D. R. P. 262470; *C.* **1913** II, 633; *Frdl.* **11**, 965). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Ammoniak). F: 337—339° (T., D.; B. & Co., D. R. P. 262470). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln (T., D.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure Paraxanthin (T., D.). — Wirkt stark diuretisch (B. & Co., D. R. P. 262470).

Hydroxymethylat $C_8H_{13}O_2N_5 = C_7H_9ON_5(CH_3)(OH)$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Methyl-guanin mit Methyljodid und verd. Natronlauge im Rohr auf 65—70° (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3850). — Chlorid $C_8H_{12}ON_5 \cdot Cl$. Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 297—300°. — Jodid. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 330—333°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Methanol und Alkohol. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts.

**1.3.7 - Trimethyl - xanthin, Kaffein** (Coffein, Thein) $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 461)*.

$CH_3 \cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$
$CH_3 \cdot N$—C——N CH

**Vorkommen, Bildung und Darstellung.**

*V.* In den Blättern von Ilex vomitoria Aiton (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **41**, 1309). In sehr geringer Menge in den Kakaoschalen (DEKKER, *R.* **22**, 152), aber nicht in den Kakaosamen (REUTTER, *Schweizer Apoth.-Ztg.* **52**, 325). — *B.* Beim Erwärmen von Theobromin mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (ULTÉE, *C.* **1910** I, 519; BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 190). Bei der Reduktion von 8-Chlor-kaffein mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkal. Suspension (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 582). — Zur technischen Gewinnung aus rohen Kaffeebohnen vgl. WIMMER, D. R. P. 255899; *C.* **1913** I, 575; *Frdl.* **11**, 961.

**Physikalische Eigenschaften.**

Brechungsindices der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655. — Adsorption von Kaffein aus wäßr. Lösungen an Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778. 100 g Wasser lösen bei 23,7° 1,9 g (SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* **83** B, 123; *C.* **1911** I, 1298), bei 25° 2,1 g, bei 40° 4,6 g Kaffein (PELLINI, *R. A. L.* [5] **19** I, 331). 100 g Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 20° 0,26 g (GORI, *C.* **1914** I, 1378). Bei 15° lösen 100 g Dichloräthylen 1,8 g, 100 g Trichloräthylen 0,8 g (WESTER, *C.* **1915** I, 248; vgl. a. GOWING-SCOPES, *Analyst* **35**, 240). Bei 25° löst sich 1 g Kaffein in 5,5 $cm^3$ Chloroform, in 110 $cm^3$ Methanol, in 95 $cm^3$ Alkohol und in 98 $cm^3$ Benzol; Löslichkeit in Gemischen aus diesen Lösungsmitteln: SCHAEFER, *C.* **1913** II, 1828. Bei 20—25° lösen 100 g Pyridin 34,4 g, 100 g 50%iges wäßriges Pyridin 11,1 g Kaffein (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Verteilung von Kaffein zwischen Wasser und Äther bei 25,5°: PINNOW, *C.* **1916** II, 954; zwischen Wasser und Paraffinöl bei 10°, 20° und 30°: v. KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* **84**, 84. Löslichkeit von Kaffein in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat: PELLINI, *R. A. L.* [5] **19** I, 331, Natriumsalicylat: PE., AMADORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 294, und in wäßr. Lösungen von Alkalisalzen der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure: ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 228; Löslichkeit von Kaffein in weiteren Lösungen anorganischer und organischer Salze: SCHRYVER. Erstarrungspunkte einiger Lösungen von Kaffein in Wasser, in wäßr. Natriumbenzoat-Lösungen: PE., AM., *R. A. L.* **19** I, 335 und in wäßr. Natriumsalicylat-Lösungen: PE., AM., *R. A. L.* [5] **21** I, 291; Erstarrungspunkte der Lösungen von Kaffein in Wasser und in wäßr. Lösungen von Antipyrin, Resorcin, Brenzcatechin und Hydrochinon: BARGELLINI, *G.* **49** I, 193. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1649. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Kaffein gegen Luft, gegen Paraffinöl: v. KN.-L., *Ar. Pth.* **84**, 79, 82 und gegen Quecksilber: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 550; Oberflächenspannung von Lösungen von Kaffein in 20%igem Alkohol gegen Quecksilber: LEWIS, *Ph. Ch.* **73**, 137. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **25** I, 646. Konstante der basischen Dissoziation $k_b$ in wäßr. Lösung bei 19° (bestimmt durch Leitfähigkeitstitration): $0,7 \times 10^{-14}$ (v. WEISSE, LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 276; vgl. CA.).

**Chemisches und biochemisches Verhalten.**

Elektrolytische Reduktion von Kaffein in schwefelsaurer Lösung an einer Thallium- und einer Blei-Kathode: ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 621. Kaffein liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat und 2n-Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Salzsäure Apokaffein (Syst. No. 4673) neben geringeren Mengen Isoapokaffein (Syst. No. 4673) (BILTZ, *B.* **43**, 1628). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaffein in Methanol unter

Kühlung entsteht 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (B., HEYN, *A.* **413**, 180). — Einfluß auf das Wachstum von Pflanzen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958; BOKORNY, *Bio. Z.* **36**, 95; BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 119, 122. — Zur physiologischen Wirkung vgl. die im *Hptw. Bd. XXVI, S. 465* zitierten Handbücher.

### Analytisches.

Beim Eindampfen von Kaffein mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von kolloidalem Platin auf dem Wasserbad erhält man einen hellroten Rückstand, der beim Versetzen mit Ammoniak purpurrot wird (SCHAER, *Ar.* **248**, 461). Kaffein wird durch wäßr. Phosphorwolframsäure-Lösung gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). Mit Chromschwefelsäure gibt es eine grüne Färbung (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 73). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe der Quecksilberchlorid-Verbindung: WAGENAAR, *C.* **1914** I, 1026. Mikrochemischer Nachweis von Kaffein neben Theobromin: TUNMANN, *P. C. H.* **54**, 1066; *C.* **1919** II, 42. — Bestimmung von Kaffein in Kaffee, Tee, Mate usw.: POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **41**, 1301; A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittel-Chemie, Bd. VI [Berlin 1934], S. 38ff., 121ff., 162. Bestimmung in Organen und im Harn: BOCK, BECH-LARSEN, *Ar. Pth.* **81**, 22. Zur quantitativen Bestimmung von Kaffein durch Sublimation vgl. PHILIPPE, *C.* **1914** I, 576; **1915** II, 1217; **1916** I, 387, 529. Bestimmung von Kaffein neben Antipyrin: EMERY, PALKIN, *C.* **1915** II, 367.

### Salze und additionelle Verbindungen des Kaffeins.

$C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + 2H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 418. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + 2H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: Bo. — Sulfat. Optisches Verhalten der Krystalle: Bo. — $C_8H_{10}O_2N_4 + NaClO_4$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **21** I, 569). — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2KSCN$. Hygroskopische Prismen (CA., *R. A. L.* [5] **21** I, 569). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + MgI_2 + 8H_2O$. Prismen (CA., *G.* **42** II, 18). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Mg(ClO_4)_2 + 8H_2O$. Krystalle (CA., *G.* **42** II, 19). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + MgS_2O_6 + 8H_2O$. Prismen (CA., *R. A. L.* [5] **22** I, 788). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Mg(SCN)_2 + 6H_2O$. Krystalle (CA., *G.* **42** II, 20). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + SrI_2 + 8H_2O$. Prismen, die sich an der Luft gelb färben (CA., *R. A. L.* [5] **21** I, 568). — Mercuroverbindung. Stäbchen. Bräunt sich bei 240° und zersetzt sich bei 290° (ROSENTHALER, ABELMANN, D. R. P. 282376; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 851). Leicht löslich in Wasser; wird durch Aceton oder Methanol zersetzt. — $C_8H_{10}O_2N_4 + SbCl_5 + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in alkoh. Salzsäure (THOMSEN, *C.* **1911** I, 1515; *J. pr.* [2] **84**, 421). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + MnI_2 + 8H_2O$. Krystalle (CA., *G.* **42** II, 18). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Mn(ClO_4)_2 + 8H_2O$. Krystalle (CA., *G.* **42** II, 19). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + MnS_2O_6 + 8H_2O$. Nadeln (CA., *R. A. L.* [5] **22** I, 789). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Mn(SCN)_2 + 8H_2O$. Krystalle (CA., *G.* **42** II, 20). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + FeS_2O_6 + 8H_2O$. Prismen, die an der Luft gelb werden (CA., *R. A. L.* [5] **22** I, 789). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Fe(SCN)_2 + 8H_2O$. Rötliche Krystalle, die an der Luft braunrot werden (CA., *G.* **42** II, 20). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + CoI_2 + 8H_2O$. Rote Krystalle (CA., *G.* **42** II, 18). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Co(ClO_4)_2 + 8H_2O$. Rote Krystalle (CA., *G.* **42** II, 19). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + CoS_2O_6 + 8H_2O$. Rötliche Nadeln (CA., *R. A. L.* [5] **22** I, 789). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Co(SCN)_2 + 8H_2O$. Rote Prismen, die an der Luft bräunlich werden (CA., *G.* **42** II, 20). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + NiI_2 + 8H_2O$. Grüne Krystalle (CA., *G.* **42** II, 19). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Ni(ClO_4)_2 + 8H_2O$. Grüne Krystalle (CA., *G.* **42** II, 19). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + NiS_2O_6 + 8H_2O$. Grünliche Krystalle (CA., *R. A. L.* [5] **22** I, 789). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Ni(NO_3)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Nadeln (CA., *G.* **42** II, 21). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + Ni(SCN)_2 + 8H_2O$. Grüne Krystalle (CA., *G.* **42** II, 21).

Verbindung mit Jodoform $2C_8H_{10}O_2N_4 + CHI_3$. Dunkelbraune, flockige Masse. F: ca. 154° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1414). — Verbindung mit Pyrogallol $C_8H_{10}O_2N_4 + C_6H_6O_3 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 70° (ULTÉE, *C.* **1910** I, 519). Zerfällt in wäßr. Lösung. — Verbindung mit Phloroglucin $C_8H_{10}O_2N_4 + C_6H_6O_3 + 2H_2O$. F: ca. 185° (U.). — Verbindungen mit Chloralhydrat: $C_8H_{10}O_2N_4 + CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + H_2O$. Krystalle. F: 92—93° (LEULIER, *C.* **1912** II, 599). Bei 100° verdampft das Chloral. Löslich in Äther und Chloroform. Leicht löslich in heißem Wasser und löslich in heißem 95%igem Alkohol unter Spaltung in die Komponenten. — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + H_2O$. Nach Chloral riechende Krystalle. F: 72—73° (Quecksilber-Bad) (L.). Geht im Laufe einiger Tage in die vorangehende Verbindung über. — Verbindung von Kaffein mit den Salzen der Acetylsalicylsäure: ABELIN, *C.* **1919** III, 957. — Verbindung von Kaffein mit chlorogensaurem Kalium $C_8H_{10}O_2N_4 + KC_{16}H_{17}O_9 + 1{,}5H_2O$. *B.* Aus 2 Mol Kaffein, 1 Mol Chlorogensäure und 2 Mol Kaliumacetat in heißem Alkohol (GORTER, *A.* **379**, 113). Nadeln und Blättchen. — Verbindung mit dem Natriumsalz der Anilinomethansulfonsäure. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 250° (A., BÜRGI, PERELSTEIN, D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton. Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine grüne, mit Chlorkalk eine gelbe Färbung.

— Verbindung mit dem Natriumsalz der p-Toluidinomethansulfonsäure. Krystallinisch. Zersetzt sich zwischen 233° und 237° (A., B., P., D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Verbindung mit dem Natriumsalz der β-Naphthylaminomethansulfonsäure. Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 231° (A., B., P., D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Verbindung mit dem Natriumsalz der p-Phenetidinomethansulfonsäure. Zersetzt sich bei 225—226° (A., B., P., D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine zunächst rote, dann violette Färbung. — Verbindungen mit den Salzen der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure: A., *C.* **1919** III, 957; A., B., P., D. R. P. 285579, 287801; *C.* **1915** II, 449, 1033; *Frdl.* **12**, 777, 778. — Verbindung mit 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol $C_8H_{10}O_2N_4 + C_8H_6O_8N_4$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbe Nadeln. F: ca. 177° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **97**, 453; vgl. M., REVERDIN, *Soc.* **103**, 1485). — Verbindungen mit 4-Glycylamino-phenol-äthyläther: $C_8H_{10}O_2N_4 + C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral (Chem. Werke BYK, D. R. P. 244740; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1182). — $C_8H_{10}O_2N_4 + C_{10}H_{14}O_2N_2 + HBr$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral (BYK, D. R. P. 244740). — Verbindungen mit aromatischen Hydroxymercuricarbonsäureanhydriden *(Hptw. Bd. XVI, S. 968, 970)*: BAYER & Co., D. R. P. 229575; *C.* **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 1266. — Verbindung mit dem Natriumsalz der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther (BAYER & Co., D. R. P. 264389; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 964). — Verbindung mit dem Natriumsalz der Antipyrylamino-methansulfonsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 300). Zersetzt sich bei 198—199° (A., B., P., D. R. P. 290600; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 779). Leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und folgenden Versetzen mit Kaliumferricyanid und Salzsäure entsteht eine rote Färbung. — Verbindungen mit Pyramidon + Benzoesäure, Phthalsäure oder Salicylsäure: Chem. Werke BYK, D. R. P. 243069; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 1145.

**1.3.7.9-Tetramethyl-xanthiniumhydroxyd, Kaffeinhydroxymethylat** $C_9H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 468)*. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **43**, 1618.

```
CH3·N—CO
   OC  C———N(CH3)\
   |   ||          >CH
CH3·N—C·N(CH3)(OH)/
```

**1.3.7-Trimethyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin-hydroxymethylat-(9)** oder **1.7-Dimethyl-6-oxo-2-methylimino-tetrahydropurin-hydroxymethylat-(9)** $C_9H_{15}O_2N_5$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen, „Trimethyl-guanin-hydroxymethylat". *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes des 1.7-Dimethyl-guanins mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3851). — Chlorid $C_9H_{14}ON_5 \cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 267—271°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Jodid. Nadeln (aus Wasser). F: 295—300° (Zers.).

```
        CH3·N—CO                           CH3·N—CO
I.   HN:C  C———N(CH3)\          II.  CH3·N:C  C———N(CH3)\
        |  ||         >CH                  |  ||         >CH
    CH3·N—C·N(CH3)(OH)/                  HN—C·N(CH3)(OH)/
```

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-xanthin, 1-Äthyl-theobromin** $C_9H_{12}O_2N_4$, Formel III *(S. 469)*. F: 164° (korr.) (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 69). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Wasser und Chloroform, schwerer in Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther, Aceton und Ligroin.

```
       C2H5·N—CO                     CH2:CH·CH2·N—CO
III.     OC  C·N(CH3)\        IV.            OC  C·N(CH3)\
         |   ||       >CH                    |   ||       >CH
     CH3·N—C———N//                       CH3·N—C———N//
```

**3.7-Dimethyl-1-allyl-xanthin, 1-Allyl-theobromin** $C_{10}H_{12}O_2N_4$, Formel IV. *B.* Aus Theobromin, Allyljodid und Alkalilauge bei 100° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **50**, 292). — Krystalle. F: 147°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

**1.3-Dimethyl-7-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-xanthin, 7-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-theophyllin** $C_{10}H_{13}O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Theophyllin und Epichlorhydrin bei 130° unter Druck (Chem. Werke BYK, D. R. P. 224159; *C.* **1910** II, 516; *Frdl.* **10**, 1179). — Krystalle (aus Wasser). F: 141—143°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther.

```
CH3·N—CO
  OC  C·N[CH2·CH(OH)·CH2Cl]\
  |   ||                    >CH
CH3·N—C———————————————N//
```

**3.7-Dimethyl-1-acetyl-xanthin, 1-Acetyl-theobromin** $C_9H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Natriumverbindung des Theobromins und Acetylchlorid in Chloroform ohne Wärmezufuhr oder in Xylol bei 120° (KNOLL & Co., D. R. P. 252641; *C.* **1912** II, 1757; *Frdl.* **11**, 962). — Schwach bitter schmeckende Nadeln. F: 165°. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol, leicht in Chloroform, Alkohol und heißem Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

```
CH3·CO·N—CO
       OC  C—N(CH3)
        |  ||       >CH
    CH3·N—C———————N
```

**1.3-Dimethyl-7-acetyl-xanthin, 7-Acetyl-theophyllin** $C_9H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Theophyllin mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 171). — Nadeln (aus Chloroform). F: 158° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Benzol und Chloroform, kaum in Äther. — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird Essigsäure abgespalten. Bei kurzem Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 7-Acetyl-theophyllin und Methanol entsteht 1.3-Dimethyl-7-acetyl-5-methoxy-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438); analog verläuft die Reaktion mit Chlor und Alkohol.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CO·CH3)
    |  ||          >CH
CH3·N—C——————————N
```

**3.7-Dimethyl-1-benzoyl-xanthin, 1-Benzoyl-theobromin** $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Theobromin mit Benzoylchlorid (KNOLL & Co., D. R. P. 252641; *C.* **1912** II, 1757; *Frdl.* **11**, 962). Aus dem Silbersalz des Theobromins und Benzoylchlorid in Toluol (K. & Co.). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 206°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in 30 Tln. heißem Alkohol.

```
C6H5·CO·N—CO
        OC  C—N(CH3)
         |  ||       >CH
     CH3·N—C———————N
```

**1.3-Dimethyl-7-benzoyl-xanthin, 7-Benzoyl-theophyllin** $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Theophyllin mit Benzoylchlorid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol, schwerer in absol. Alkohol, sehr schwer in Äther. — Wird durch Kochen mit Alkohol verseift. Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 7-Benzoyl-theophyllin und Methanol entsteht 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-5-methoxy-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438); analog verläuft die Reaktion mit Chlor und Alkohol.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CO·C6H5)
    |  ||           >CH
CH3·N—C———————————N
```

**3.7-Dimethyl-1-carbäthoxy-xanthin, Theobromin-carbonsäure-(1)-äthylester** $C_{10}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Theobromin-kalium mit Chlorameisensäureäthylester in Toluol (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°.

```
C2H5·O2C·N—CO
         OC  C—N(CH3)
          |  ||       >CH
      CH3·N—C———————N
```

**Theobromin-carbonsäure-(1)-thymylester** $C_{18}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Kohlensäure-thymylester-chlorid mit dem Bleisalz des Theobromins in Toluol (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). Beim Erwärmen von Thymol-natrium mit Theobromin-carbonsäure-(1)-chlorid in Benzol (M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°.

```
(CH3)2CH·C6H3(CH3)·O2C·N—CO
                       OC  C—N(CH3)
                        |  ||       >CH
                    CH3·N—C———————N
```

**Theobromin-carbonsäure-(1)-[2-carbäthoxy-phenylester]** $C_{17}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Theobromin-natrium mit Kohlensäure-[2-carbäthoxy-phenylester]-chlorid in Toluol (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 213°.

```
C2H5·O2C·C6H4·O2C·N—CO
                  OC  C—N(CH3)
                   |  ||       >CH
               CH3·N—C———————N
```

**Theobromin-carbonsäure-(1)-chlorid** $C_8H_7O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Theobromin-natrium und Phosgen in Benzol bei 50° (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Nadeln. F: 137°.

```
ClOC·N—CO
    OC  C—N(CH3)
     |  ||       >CH
 CH3·N—C———————N
```

**N.N′-Bis-[theobromin-carboyl-(1)]-piperazin** $C_{20}H_{22}O_6N_{10}$ = $C_7H_7O_2N_4\cdot CO\cdot N{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}N\cdot CO\cdot N_4C_7H_7O_2$. *B.* Aus Piperazin und Theobromin-carbonsäure-(1)-chlorid in Chloroform unter Kühlung (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Ligroin). Schmilzt noch nicht bei 350°.

**3.7.3′-Trimethyl-[1.1′-carbonyl-di-xanthin], 1-[3-Methyl-xanthin-carboyl-(1)]-theobromin** $C_{14}H_{12}O_5N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-xanthin-kalium und Theobromin-carbonsäure-(1)-chlorid (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 310°. Sehr schwer löslich.

```
               OC—N——CO———N—CO
   N(CH3)—C  CO        OC  C—NH
HC<        ||  |        |  ||    >CH
   N———————C—N·CH3  CH3·N—C———N
```

**3.7.3'.7'-Tetramethyl-[1.1'-carbonyl-di-xanthin], 1.1'-Carbonyl-di-theobromin** $C_{15}H_{14}O_5N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Theobromin-carbonsäure-(1)-chlorid und Theobromin-natrium (MERCK, D. R. P. 290910; *C.* **1916** I, 687; *Frdl.* **12**, 783). — Nadeln (aus Eisessig). F: 293° (Zers.).

```
OC[ ——N—CO                ]
   OC  C—N(CH3)\
   |   ||       >CH
   CH3·N—C———————N//      ]2
```

**1-Salicoyl-theobromin** $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-[O-Carbomethoxy-salicoyl]-theobromin mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (MERCK, D. R. P. 291077; *C.* **1916** I, 815; *Frdl.* **12**, 783). Beim Schütteln von 1-[O-Acetyl-salicoyl]-theobromin mit verd. Natronlauge (M.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198—200° (Zers.). Löst sich in Alkalilaugen und Ammoniak sowie in Natriumcarbonat- und Natriumdicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine blutrote Färbung.

```
HO·C6H4·CO·N—CO
          OC  C—N(CH3)\
          |   ||       >CH
       CH3·N—C———————N//
```

**1-[O-Acetyl-salicoyl]-theobromin, Theacylon** $C_{16}H_{14}O_5N_4 = C_7H_7O_2N_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Acetylsalicylsäurechlorid mit Theobromin-blei in Chloroform (MERCK, D. R. P. 290205; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 781). Beim Kochen von Theobromin-natrium mit Acetylsalicylsäurechlorid in Benzol (M.). — Krystalle (aus Toluol oder Alkohol). F: 198—199° (M.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther, Wasser und verd. Säuren (MERCKS *Jahresber.* **1915/16**, S. 445, 510; *P. C. H.* **57**, 43). — Diuretische Wirkung: HOFFMANN, *Münch. med. Wchschr.* **62**, 1108; *C.* **1915** II, 847; BERGMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **42**, 16.

**1-[O-Benzoyl-salicoyl]-theobromin** $C_{21}H_{16}O_5N_4 = C_7H_7O_2N_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Theobromin-natrium mit (nicht näher beschriebenem) Benzoylsalicylsäurechlorid in Benzol (MERCK, D. R. P. 290205; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 781). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). — F: 220—223°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Xylol.

**1-[O-Carbomethoxy-salicoyl]-theobromin** $C_{16}H_{14}O_6N_4 = C_7H_7O_2N_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Theobromin-natrium mit Carbomethoxysalicylsäurechlorid in Benzol (MERCK, D. R. P. 290205; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 781). — Blättchen (aus Isoamylalkohol). F: 218°.

## *B. Substitutionsprodukte des Xanthins.*

**3-Methyl-8-chlor-xanthin** $C_6H_5O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen (*S. 472*). Nadeln. Zersetzt sich bei 343—344° (korr.) (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 778). Löslich in ca. 270 Tln. siedendem Wasser. — **Bariumsalz.** Nadeln.

```
    HN—CO
    OC  C—NH\
    |   ||   >CCl
 CH3·N—C----N//
```

**3.7-Dimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-theobromin** $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 473*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Theobromin in Chloroform bei Zimmertemperatur (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1526; B., DAMM, *A.* **406**, 28). — Krystalle (aus Eisessig). F: 296—297° (korr.) (B., T.). Leicht löslich in Eisessig (ca. 1:10) und Nitrobenzol, ziemlich schwer in Xylol, schwer in Toluol, sehr schwer in Wasser (ca. 1:200), Alkohol und Methanol, fast unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen (B., T.). — Liefert beim Einleiten von Chlor in eine Suspension in starker Essigsäure 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (B., T.). Verhalten beim Behandeln mit Chlor in Chloroform: B., T. Beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäure (B., T.; B., D.).

```
    HN—CO
    OC  C—N(CH3)\
    |   ||       >CCl
 CH3·N—C———————N//
```

**1.3.7-Trimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-kaffein** $C_8H_9O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 473*). Beim Reduzieren einer Suspension in Natronlauge mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht Kaffein (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 582).

```
 CH3·N—CO
    OC  C—N(CH3)\
    |   ||       >CCl
 CH3·N—C———————N//
```

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-8-chlor-xanthin, 1-Äthyl-8-chlor-theobromin** $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 474*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein siedendes Gemisch aus 1-Äthyl-theobromin und Chloroform unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 70). — Nadeln (aus Wasser). F: 174—175° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin; 100 Tle. Wasser lösen bei Siedetemperatur 0,7 Tle.

```
 C2H5·N—CO
    OC  C—N(CH3)\
    |   ||       >CCl
 CH3·N—C———————N//
```

**1.3-Dimethyl-8-brom-xanthin, 8-Brom-theophyllin** $C_7H_7O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 476)*. *B.* Durch Einw. von Brom auf Theophyllin in warmem absolutem Alkohol oder in Eisessig (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 136). — Nadeln (aus Eisessig). F: 309° (korr.; Zers.). Löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Aceton, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther.

```
CH3·N—CO
   OC  C—NH
   CH3·N—C—N ⟩CBr
```

*C. Schwefelanaloga des Xanthins.*

**6-Oxo-2-thion-tetrahydropurin** bezw. **6-Oxy-2-mercapto-purin (2-Mercapto-hypoxanthin)** $C_5H_4ON_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, 2-Thio-xanthin *(S. 477)*. Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

```
     HN—CO                    N=C·OH
I.   SC  C—NH            II. HS·C  C—NH
     HN—C——N ⟩CH              N—C——N ⟩CH
```

2. ***2.8-Dioxo-2.3.8.9-tetrahydropurin*** bezw. ***2.8-Dioxy-purin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin mit Harnstoff auf 180—190° (JOHNS, *Am.* **45**, 84). — Krystallpulver (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 1100 Tln. siedendem Wasser; löslich in Kalilauge und Salzsäure. — Beim Eindampfen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Versetzen des gelben Rückstandes mit Ammoniak entsteht eine purpurrote Färbung. — $C_5H_4O_2N_4 + HCl$. Prismen. — $C_5H_4O_2N_4 + 2HNO_3$. Prismen. — Ammoniumsalz. Unbeständige Nadeln. Gibt beim Trocknen Ammoniak ab. — $NaC_5H_3O_2N_4 + 4H_2O$. Prismen. — $KC_5H_3O_2N_4 + 2H_2O$. Nadeln.

```
       N=CH                       N=CH
III.  OC  C—NH             IV. HO·C  C—NH
      HN—C—NH ⟩CO                N—C——N ⟩C·OH
```

**2-Oxo-8-methylimino-tetrahydropurin** bezw. **2-Oxy-8-methyl-amino-purin** $C_6H_7ON_5$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-8-methylmercapto-purin mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **21**, 322). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in verd. Ammoniak.

```
      N=CH                          N=CH
V.   OC  C—NH               VI. HO·C  C—NH
     HN—C—NH ⟩C:N·CH3               N—C——N ⟩C·NH·CH3
```

**1-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-4.5-diamino-pyrimidon-(2) mit Harnstoff auf 170—180° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 399). — Platten. Schmilzt nicht bis 320° (J., *J. biol. Chem.* **11**, 399). Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol; löslich in Ammoniak und in konz. Säuren (J., *J. biol. Chem.* **11**, 399). — Beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge erhält man 1.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin; gelegentlich entsteht daneben eine geringe Menge 1.9-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (J., *J. biol. Chem.* **17**, 6).

```
CH3·N—CH
   OC  C—NH
    N=C—NH ⟩CO
```

**9-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (9-Methyl-2.8-dioxy-purin)** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxy-5-amino-4-methylamino-pyrimidin beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150—160° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **9**, 167). — Prismen. Schmilzt nicht bis 315°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren und verd. Natronlauge; schwer löslich in verd. Ammoniak.

```
 N=CH
OC  C——NH
HN—C—N(CH3) ⟩CO
```

**1.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von 1-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (JOHNS, *J. biol. Chem.* **17**, 6). — Krystalle (aus Wasser). Verkohlt bei 320°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in siedendem Benzol. — Liefert bei weiterem Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge 1.7.9-Trimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin.

```
CH3·N—CH
   OC  C—N(CH3)
    N=C——NH ⟩CO
```

**1.9-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-amino-4-methylamino-pyrimidon-(2) mit Harnstoff auf 180° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **14**, 5). Entsteht gelegentlich in geringer Menge

```
CH3·N—CH
   OC  C——NH
    N=C—N(CH3) ⟩CO
```

beim Schütteln von 1-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit Dimethylsulfat und Natronlauge neben 1.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (J., *J. biol. Chem.* 17, 7). — Platten (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 320° (J., *J. biol. Chem.* 14, 5). Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Benzol; leicht löslich in Ammoniak (J., *J. biol. Chem.* 14, 5).

**1.7.9-Trimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin** $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.9-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder beim Erwärmen mit Methyljodid und Natronlauge im Rohr auf 100° (JOHNS, *J. biol. Chem.* 17, 4). Beim Schütteln von 1.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (J., *J. biol. Chem.* 17, 6). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Alkohol). F: 240° (J.). Leicht löslich in kaltem Wasser, heißem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in siedendem Benzol und Äther (J.). — Physiologische Wirkung: SALANT, CONNET, *C.* 1919 III, 1021.

```
CH3·N—CH
OC   C—N(CH3)\
|    ||        >CO
N == C—N(CH3)/
```

**9-Äthyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (9-Äthyl-2.8-dioxypurin)** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxy-5-amino-4-äthylamino-pyrimidin und Harnstoff bei 170—180° (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* 19, 29). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; leicht löslich in heißem verdünntem Ammoniak.

```
N=CH
OC   C———NH\
|    ||       >CO
HN—C—N(C2H5)/
```

**2-Oxo-8-thion-tetrahydropurin** bezw. **2-Oxy-8-mercapto-purin** $C_5H_4ON_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 180—185° (JOHNS, *J. biol. Chem.* 21, 321). — Prismen (aus verd. Ammoniak mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Ammoniak. — Beim Erhitzen mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 2-Oxy-8-methylmercapto-purin.

```
    N=CH                      N=CH
I.  OC   C—NH\          II.  HO·C   C—NH\
    |    ||    >CS            ||    ||    >C·SH
    HN—C—NH/                  N—C——N//
```

## 2. 2.8-Dioxo-6-methyl-2.3.8.9-tetrahydro-purin (2.8-Dioxy-6-methyl-purin) $C_6H_6O_2N_4$, Formel III, bezw. desmotrope Formen.

**2.8-Dioxo-1.6-dimethyl-tetrahydropurin** $C_7H_8O_2N_4$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-5.6-diimino-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin mit Harnstoff auf 170—180° (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* 16, 137, 141). — Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260—265°. Löslich in ca. 60 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Alkalien.

```
     N=C·CH3                  CH3·N—C·CH3
III. OC   C—NH\          IV.  OC    C—NH\
     |    ||    >CO           |     |     >CO
     HN—C—NH/                 N == C—NH/
```

**2.8-Dioxo-6.9-dimethyl-tetrahydropurin (2.8-Dioxy-6.9-dimethyl-purin)** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-5-imino-6-methylimino-4-methylhexahydropyrimidin mit Harnstoff auf 180—190° (JOHNS, *J. biol. Chem.* 11, 394, 397). — Prismen mit 2$H_2O$. Schmilzt noch nicht bei 320°. Löslich in ca. 60 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien.

```
N=C·CH3
OC   C———NH\
|    ||       >CO
HN—C—N(CH3)/
```

**9-Äthyl-2.8-dioxo-6-methyl-tetrahydropurin (9-Äthyl-2.8-dioxy-6-methyl-purin)** $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-5-imino-6-äthylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin mit Harnstoff auf 170° bis 180° (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* 15, 120, 124). Aus 9-Äthyl-8-carboxymethylmercapto-2-oxo-6-methyl-dihydropurin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (J., B., *J. biol. Chem.* 15, 515, 521). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 320° (J., B., *J. biol. Chem.* 15, 521). Löslich in ca. 35 Tln. siedendem Wasser und ca. 500 Tln. Wasser von Zimmertemperatur, schwer löslich in siedendem Benzol und Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in verd. Alkalien, löslich in kalten verdünnten Säuren (J., B., *J. biol. Chem.* 15, 125).

```
N=C·CH3
OC   C———NH\
|    ||       >CO
HN—C—N(C2H5)/
```

**2-Oxo-8-thion-6.9-dimethyl-tetrahydropurin (2-Oxy-8-mercapto-6.9-dimethyl-purin)** $C_7H_8ON_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-5-imino-6-methylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin mit Thioharnstoff auf 170—180° (JOHNS, *J. biol. Chem.* 21, 320, 323). — Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

```
N=C·CH3
OC   C———NH\
|    ||       >CS
HN—C—N(CH3)/
```

**9-Äthyl-2-oxo-8-thion-6-methyl-tetrahydropurin (9-Äthyl-2-oxy-8-mercapto-6-methyl-purin)** $C_8H_{10}ON_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-5-imino-6-äthylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin mit Thioharnstoff auf 175—185° (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 515, 519). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 295—300°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung 9-Äthyl-8-carboxymethylmercapto-2-oxo-6-methyl-dihydropurin.

N=C·$CH_3$
OC  C——NH⟩CS
HN—C—N($C_2H_5$)⟩

### 3. 5.5′-Dioxo-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′) $C_8H_{10}O_2N_4$ =

$CH_3$·C——CH—HC——C·$CH_3$
N·NH·CO  OC·NH·N
bezw. desmotrope Formen.

**1.1′-Dibenzyl-5.5′-dioxo-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), „Bis-benzylmethylpyrazolon"** $C_{22}H_{22}O_2N_4$ =
$CH_3$·C——CH—HC——C·$CH_3$
N·N($CH_2$·$C_6H_5$)·CO  OC·N($CH_2$·$C_6H_5$)·N
bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phenylhydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 49, 64). — Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 330°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei Einw. von Oxydationsmitteln 1.1′-Dibenzyl-5.5′-dioxo-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4′).

**„Bisselenopyrin"** $C_{22}H_{22}N_4Se_2$ =
$CH_3$·C═══C——C═══C·$CH_3$
$CH_3$·N·N($C_6H_5$)·CSe  SeC·N($C_6H_5$)·N·$CH_3$
bezw.
$CH_3$·C——C—C——C·$CH_3$
$CH_3$·N<(Se)(N($C_6H_5$))>C  C<(Se)(N($C_6H_5$))>N·$CH_3$.
*B.* Beim Behandeln von 1.1′-Diphenyl-5.5′-dichlor-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)-bis-jodmethylat-(2.2′) mit wäßr. Kaliumhydroselenid-Lösung in der Wärme (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 37, 44). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 270—271°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylselen-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)-bis-jodmethylat-(2.2′) (S. 122).

### 4. Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Methylen-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_9H_{12}O_2N_4$ =

$CH_3$·C═══C·$CH_2$·C═══C·$CH_3$
HN·NH·CO  OC·NH·NH
.

**Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, Diantipyrylmethan, 4.4′-Methylen-di-antipyrin, Formopyrin** $C_{23}H_{24}O_2N_4$ =
$CH_3$·C═══C·$CH_2$·C═══C·$CH_3$
$CH_3$·N·N($C_6H_5$)·CO  OC·N($C_6H_5$)·N·$CH_3$
bezw.
$CH_3$·C——C·$CH_2$·C——C·$CH_3$
$CH_3$·N<(O)(N($C_6H_5$))>C  C<(O)(N($C_6H_5$))>N·$CH_3$
(*S. 489*). *B.* Zur Bildung aus Antipyrin und Formaldehyd vgl. ASTRE, *Bl.* [4] **17**, 175. Entsteht aus der Verbindung $C_{36}H_{39}O_3N_7$ (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 197) beim Kochen mit 10%iger Salzsäure (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 649, 655). — Wird bei 120° wasserfrei (M., K.). — Bleibt beim Kochen mit Natriumdisulfit-Lösung unter Einleiten von Schwefeldioxyd unverändert (M., K.). — Salze: M., K. — $C_{23}H_{24}O_2N_4$ + HCl + 3$H_2O$. Krystalle. F: 94—95°. Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann zwischen 100° und 110°. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert. — $C_{23}H_{24}O_2N_4$ + 2HCl. Krystallpulver. F: 200—220°. — $C_{23}H_{24}O_2N_4$ + 2HCl + 3$H_2O$ (*vgl. S. 489*). Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). F: 120—125°. Zersetzt sich beim Trocknen im Vakuum. Wird durch viel Wasser hydrolysiert.

**Bis-[2-äthyl-1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Methylen-di-homoantipyrin** $C_{25}H_{28}O_2N_4$ =
$CH_3$·C═══C·$CH_2$·C═══C·$CH_3$
$C_2H_5$·N·N($C_6H_5$)·CO  OC·N($C_6H_5$)·N·$C_2H_5$
bezw.
$CH_3$·C——C·$CH_2$·C——C·$CH_3$
$C_2H_5$·N<(O)(N($C_6H_5$))>C  C<(O)(N($C_6H_5$))>N·$C_2H_5$.
*B.* Aus Homoantipyrin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 204) beim Stehenlassen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Salzsäure (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 666). Beim Kochen der Verbindung $C_{39}H_{45}O_3N_7$ (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 204) mit 5%iger Salzsäure (M., K.). — Krystalle mit 1 $H_2O$.

Schmilzt wasserhaltig bei 120—130°, wasserfrei bei 105—106°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther. — $C_{25}H_{28}O_2N_4 + 2HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). F: 200—210°. Löslich in wenig kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion; wird durch viel Wasser hydrolysiert. Zersetzt sich beim Trocknen im Vakuum.

**Bis-[1-p-tolyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan** $C_{25}H_{28}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$ ═══ $C\cdot CH_2\cdot C$ ═══ $C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3$ bezw.
$CH_3\cdot C$ ——— $C\cdot CH_2\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N$ <(O, $N(C_6H_4\cdot CH_3)$)> $C$ $C$ <(O, $N(C_6H_4\cdot CH_3)$)> $N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit wäßr. Formaldehyd-Lösung (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 652, 662). Beim Kochen der Verbindung $C_{39}H_{48}O_3N_7$ (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 205) mit 5%iger Salzsäure (M., K.). — Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 183—186°, wasserfrei bei 190°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, heißem Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser. Leicht löslich in Salzsäure.

**5. 5.5'-Dioxo-3.3'-di-tert.-butyl-dipyrazolinyl-(4.4')** $C_{14}H_{22}O_2N_4$ =
$(CH_3)_3C\cdot C$ —— $CH$—$HC$ —— $C\cdot C(CH_3)_3$
$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

**1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-di-tert.-butyl-dipyrazolinyl-(4.4')**, „**Bis-[phenyl-tert.-butyl-pyrazolon]**" $C_{26}H_{30}O_2N_4$ =
$(CH_3)_3C\cdot C$ —— $CH$—$HC$ —— $C\cdot C(CH_3)_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-tert.-butyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung (WAHLBERG, *B.* **44**, 2074). — Niederschlag. Schmilzt oberhalb 290°. Löslich in Alkalien. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure einen blaugrünen Niederschlag.

**6. 5.5'-Dioxo-3.3'-di-n-hexyl-dipyrazolinyl-(4.4')** $C_{18}H_{30}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C$ —— $CH$—$HC$ —— $C\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$
$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

**1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-di-n-hexyl-dipyrazolinyl-(4.4')**, „**Bis-[phenyl-n-hexyl-pyrazolon]**" $C_{30}H_{38}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C$ —— $CH$—$HC$ —— $C\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Önanthoylessigsäureäthylester mit überschüssigem Phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 276). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 276—278° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit salpetriger Säure 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-di-n-hexyl-dipyrazolinyliden-(4.4').

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

**1. 5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_8H_8O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$ —— $C$═$C$ —— $C\cdot CH_3$
$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

**1.1'-Dibenzyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[1-benzyl-3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_{22}H_{20}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$ —— $C$═$C$ —— $C\cdot CH_3$
$N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 49, 51). Bei der Oxydation von 1.1'-Dibenzyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') mit salpetriger Säure oder Salpetersäure in der Kälte oder mit Eisenchlorid oder Platinchlorid in der Wärme (C., *J. pr.* [2] **85**, 65). — Fast schwarze Nadeln (aus Äther). F: 142—144°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Die Lösungen sind dunkelviolettblau. — Gibt beim Kochen mit Alkohol 1.1'-Dibenzyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'). Zersetzt sich bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure, konz. Salpetersäure oder siedender Alkalilauge.

**2. [5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4′-Methenyl-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]**

$C_9H_{10}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot NH\cdot CO$  $OC\cdot NH\cdot N$.

**[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4′-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]**

$C_{21}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$  $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 496)*. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) mit alkoh. Salzsäure (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1513). Aus 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-4-[o-phenetidino-brom-methyl]-pyrazolon-(5) beim Lösen in Alkohol (D., O'B., J.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) mit Methanol oder Alkohol im Rohr auf 160—180° (Wislicenus, Elvert, Kurtz, *B.* **46**, 3402; vgl. W., Bilfinger, *B.* **46**, 3948).

**[1-o-Tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-o-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4′-Methenyl-bis-[1-o-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]**

$C_{23}H_{22}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$  $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Orthoameisensäureester auf 120° oder mit N.N′-Bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin *(Hptw. Bd. XII, S. 611)* (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1511). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

**[1-p-Tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4′-Methenyl-bis-[1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]**

$C_{23}H_{22}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$  $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin oder N.N′-Di-m-tolyl-formamidin (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1511). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 249°. Schwer löslich in Alkohol.

**3. 5.5′-Dioxo-3.3′-di-n-hexyl-dipyrazolinyliden-(4.4′), Bis-[3-n-hexyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_{18}H_{28}O_2N_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C$——$C{=}C$——$C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $N\cdot NH\cdot CO$  $OC\cdot NH\cdot N$.

**1.1′-Diphenyl-5.5′-dioxo-3.3′-di-n-hexyl-dipyrazolinyliden-(4.4′), Bis-[1-phenyl-3-n-hexyl-pyrazol-(4)]-indigo** $C_{30}H_{36}O_2N_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C$——$C{=}C$——$C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$  $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1′-Diphenyl-5.5′-dioxo-3.3′-di-n-hexyl-dipyrazolinyl-(4.4′) mit salpetriger Säure (Wahl, Doll, *Bl.* [4] **13**, 276). — Schwarzblaue Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 145°.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_4$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2N_4$.

I. $R\cdot N\langle{}^{CO—C}_{NH—C}$ ... (Formel: $H_2C—CH—C—NH$ / $CO—C$  $CH_2$  $C—CO$ / $NH—C—CH—CH_2$, $\rangle N\cdot R$)

1. ***5′.5″-Dioxo-2′.5′.2″.5″-tetrahydro-[dipyrazolo-3′.4′:2.3; 3″.4″:6.7-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)]*** $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Formel I (R = H) bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester mit Hydrazinhydrat in Methanol (Meerwein, Schürmann, *A.* **398**, 234). — Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalien.

**1′.1″-Diphenyl-5′.5″-dioxo-2′.5′.2″.5″-tetrahydro-[dipyrazolo-3′.4′:2.3; 3″.4″:6.7-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)]** $C_{23}H_{20}O_2N_4$, Formel I (R = $C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester mit Phenylhydrazin in Eisessig (Meerwein, Schürmann, *A.* **398**, 234). — Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien.

2. *Verbindung* $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Formel II (R = H), bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester und Hydrazinhydrat (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 230). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 300° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Leicht löslich in konz. Salzsäure und in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

II. R·N<(N=C—CH₂—CH₂ / CO—C—CH₂—C—CO)>N·R ; H₂C—CH₂—C=N

Verbindung $C_{23}H_{20}O_2N_4$, Formel II (R = $C_6H_5$). *B.* Beim Erwärmen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester mit Phenylhydrazin in Eisessig (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 231). — Hellgelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 270°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Eisessig.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

**Phenyl-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{15}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ ; $N \cdot NH \cdot CO$ $OC \cdot NH \cdot N$

**Phenyl-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{27}H_{24}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ ; $N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 503)*. *B.* Entsteht als Nebenprodukt aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in warmer alkoholischer Lösung oder bei Einw. von Benzal-β-naphthylamin in wenig Benzol (BETTI, *G.* **45** II, 77, 79). — Krystalle mit $^1/_2$ $C_2H_6O$ (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 165—166°. Leicht löslich in kalter 20%iger Natronlauge und in verd. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive rotbraune Färbung.

**Phenyl-bis-[1-phenyl-5-imino-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid] (4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol])** $C_{27}H_{26}N_6$ = $CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ ; $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C{:}NH$ $HN{:}C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Benzaldehyd auf 135° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 127, 146). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Ligroin oder Petroläther). F: 66°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzaldehyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid. — $C_{27}H_{26}N_6 + 2HCl$. Krystalle. F: 218°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich an der Luft rot. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{27}H_{26}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus Alkohol + Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

**[2-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{27}H_{23}O_4N_5$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ ; $N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 504)*. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 2-Nitro-benzaldehyd auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 533, 535, 536). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (Zers.)[1]. Unlöslich in Benzol[1], Chloroform und Äther, leicht in Eisessig.

**[2-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-imino-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid] (4.4'-[2-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol])** $C_{27}H_{25}O_2N_7$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ ; $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C{:}NH$ $HN{:}C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit 2-Nitro-benzaldehyd auf 135° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 127, 148). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°.

[1]) Vgl. hierzu die abweichende Angabe des *Hptw.*

[3-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[3-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{23}O_4N_5$ =

$CH_3\cdot C$——— $CH\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot HC$ ——— $C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 504)*.

*B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 3-Nitro-benzaldehyd auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] 84, 533, 535, 537). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 150° (Zers.)[1]. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_4$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2N_4$.

1. ***Dilactam bezw. Dilactim der N.N'-Bis-[α-amino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure*** („Diketo-diphenyl-hexahydro-triazolotriazol" bezw. „Dioxy-diphenyl-dihydro-triazolotriazol") $C_{16}H_{14}O_2N_4$ =

$HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——CO\\CO——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}>NH$ bezw. $N<\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——C(OH)\\C(OH)——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1331). — *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf Benzaldazin in Eisessig unter Kühlung (B., MOORE, *Am. Soc.* 39, 280, 286). — Platten oder Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 207—208° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 234° unter Zersetzung (B., Moo.). Löslich in ca. 22 Tln. Alkohol, in Eisessig und Essigester, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser (B., Moo.). Unlöslich in kalter Salzsäure, schwer löslich in Ammoniak, leicht in Alkalilauge; aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd fällbar (B., Moo.). — Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Cyansäure (bezw. Cyanursäure) und Benzaldazin (bezw. Stilben und Stickstoff) (B., McPH.). Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure unterhalb 10° oder mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (B., Moo.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzaldehyd, Hydrazodicarbonamid und Hydrazin (B., Moo.). Beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge entstehen Benzaldehyd, Benzalsemicarbazid, eine Verbindung $C_{15}H_{13}ON_3$ (s. u.) und eine bei ca. 195° schmelzende Verbindung [Platten; löslich in Alkalilauge] (B., Moo.). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung (B., Moo.).

Verbindung $C_{15}H_{13}ON_3$. *B.* Beim Erhitzen des Dilactams der N.N'-Bis-[α-amino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure mit 10%iger Kalilauge (BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* 39, 281, 287). — Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 208° (B., M.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Eisessig (B., M.). Löslich in Alkalilauge und Ammoniak (B., M.). — Reduziert Permanganat in alkal. Lösung (B., M.). Wird durch konz. Salpetersäure nitriert (B., MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1325, 1337).

**Dilactam der N.N'-Bis-[α-anilino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure** („Diketo-tetraphenyl-hexahydro-triazolotriazol") $C_{28}H_{22}O_2N_4$ =

$C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——CO\\CO——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1332). — *B.* Beim Erhitzen von Benzaldazin mit Phenylisocyanat im Rohr auf 160—170° (B., MCPH.). — Platten (aus Eisessig). F: 263° (Zers.). Löslich in ca. 30 Tln. siedendem Eisessig, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Phenylisocyanat und Benzaldazin (bezw. Stilben und Stickstoff). Reduziert Permanganat beim Erhitzen in alkal. Lösung. Bleibt beim Kochen mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure + Eisessig oder mit Zinkstaub in Eisessig + Alkohol unverändert. Wird von salpetriger Säure in siedender essigsaurer Lösung sowie von konz. Salzsäure oder 20%iger Natronlauge bei 150° nicht angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 130° Benzaldehyd, Benzoesäure und 4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid.

**Dilactam der N.N'-Bis-[α-acetamino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure (?)** $C_{20}H_{18}O_4N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——CO\\CO——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}>N\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Aus dem Dilactam der N.N'-Bis-[α-amino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* 39, 287). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 147° und schmilzt bei 167° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser.

[1]) Vgl. hierzu die abweichende Angabe des *Hptw.*

**Dilactam der N.N'-Bis-[3-nitro-α-anilino-benzyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure** $C_{28}H_{20}O_6N_6 = C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix}CH(C_6H_4\cdot NO_2)—N——CO \\ CO——N—CH(C_6H_4\cdot NO_2)\end{matrix}\rangle N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3'-Dinitro-benzaldazin mit Phenylisocyanat im Rohr auf 150° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1334). — Krystalle (aus Eisessig). F: 260° (Zers.).

**Dilactam bezw. Dilactim der N.N'-Bis-[α-amino-benzyl]-hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäure** (?) $C_{16}H_{14}N_4S_2 = HN\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——CS \\ CS——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}\rangle NH$ (?) bezw. $N\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)—N——C(SH) \\ C(SH)——N—CH(C_6H_5)\end{matrix}\rangle N$ (?) bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Kaliumrhodanid auf Benzaldazin in Eisessig unter Kühlung (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1330, 1335). — Platten (aus verd. Alkohol). Sintert gegen 181° und schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser. Löslich in Kalilauge, unlöslich in konz. Salzsäure. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig unverändert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im Rohr auf 140—150° die Verbindung $C_{15}H_{13}N_3S$ (s. u.), etwas Benzaldazin und Ammoniak. — $C_{16}H_{14}N_4S_2 + HgCl_2$. Orangegelb. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{15}H_{13}N_3S$. *B.* Beim Erhitzen des Dilactams der N.N'-Bis-[α-amino-benzyl]-hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäure mit konz. Kalilauge im Rohr auf 140—150° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1336). — Prismen (aus Eisessig). F: 166°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

2. ***2.2'-Dioxo-4.5-diphenyl-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol], α.α'; α.α'-Diureylen-dibenzyl, 7.8-Diphenyl-acetylendiurein*** (Tolanharnstoff) $C_{16}H_{14}O_2N_4 = OC\langle\begin{matrix}NH—C(C_6H_5)—NH \\ NH—C(C_6H_5)—NH\end{matrix}\rangle CO$ *(S. 506).* Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung das Natriumsalz des 1-Chlor-7.8-diphenyl-acetylendiureins, während beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung und nachfolgenden Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd 1.3.4.6-Tetrachlor-7.8-diphenyl-acetylendiurein entsteht (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1985, 1992, 1993).

**1-Chlor-7.8-diphenyl-acetylendiurein** $C_{16}H_{13}O_2N_4Cl = OC\langle\begin{matrix}NH—C(C_6H_5)—NCl \\ NH—C(C_6H_5)—NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf 7.8-Diphenyl-acetylendiurein; man löst das entstandene Natriumsalz in sehr verd. Natronlauge und fällt mit Kohlendioxyd (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1985, 1993, 1994). — Prismen (aus Aceton). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 7.8-Diphenyl-acetylendiurein. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Natriumhypochlorit-Lösung und Einleiten von Kohlendioxyd bildet sich 1.3.4.6-Tetrachlor-7.8-diphenyl-acetylendiurein. — $NaC_{16}H_{12}O_2N_4Cl$. Prismen (aus Aceton + Äther). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**1.3.4.6-Tetrachlor-7.8-diphenyl-acetylendiurein** $C_{16}H_{10}O_2N_4Cl_4 = OC\langle\begin{matrix}NCl—C(C_6H_5)—NCl \\ NCl—C(C_6H_5)—NCl\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus 7.8-Diphenyl-acetylendiurein oder aus dem Natriumsalz des 1-Chlor-7.8-diphenyl-acetylendiureins beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung und Sättigen mit Kohlendioxyd (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1985, 1992, 1994). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 249° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 7.8-Diphenyl-acetylendiurein.

## 2. C.C'-Methylen-di-cytisin $C_{23}H_{28}O_2N_4 = CH_2(NC_{11}H_{13}ONH)_2$[1]).

**C.C'-Methylen-bis-[N-methyl-cytisin]** $C_{25}H_{32}O_2N_4 = CH_2(NC_{11}H_{13}ON\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-cytisin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 244) mit 35%iger Formaldehyd-Lösung und 10%iger Salzsäure im Rohr auf 100° (FREUND, GAUFF, *Ar.* **256**, 45). — Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich. Löslich in Wasser, Chloroform, Benzol, Alkohol und Methanol, unlöslich in Ligroin. Bildet ein goldgelbes Platindoppelsalz.

[1]) Zur Konstitution vgl. *Hptw. Bd. XXIV, S. 134 Anm.*

## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_4$.

**1. Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)]-methan, 2.2'-Methylen-bis-chinazolon-(4)** $C_{17}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_2\cdot C=N}$ $^{HN\cdot CO}\rangle C_6H_4$.

**Bis-[3-amino-4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)]-methan, 2.2'-Methylen-bis-[3-amino-chinazolon-(4)]** $C_{17}H_{14}O_2N_6 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH_2}_{N=C}$ — $CH_2$ — ${}^{H_2N\cdot N\cdot CO}_{C=N}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Methylen-bis-[2-hydrazino-6-oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin] (Syst. No. 4655) mit 50%iger Essigsäure (HELLER, *B.* 48, 1188, 1193). — Blaßgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Färbt sich oberhalb 250° dunkel; schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in anderen indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien.

**2. Dilactam bezw. Dilactim der N.N'-Bis-[α-amino-cinnamyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure** („Diketo-distyryl-hexahydro-triazolotriazol" bezw. „Dioxy-distyryl-dihydro-triazolotriazol") $C_{20}H_{18}O_2N_4$ =

$HN\langle{}^{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)-N \text{———} CO}_{CO \text{———} N-CH(CH:CH\cdot C_6H_5)}\rangle NH$ bezw.

$N\langle{}^{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)-N \text{———} C(OH)}_{C(OH) \text{———} N-CH(CH:CH\cdot C_6H_5)}\rangle N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf Zimtaldazin in Eisessig (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1334). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 192° (Zers.). Löslich in verd. Kalilauge.

**Dilactam der N.N'-Bis-[α-anilino-cinnamyl]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure** $C_{32}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N\langle{}^{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)-N \text{———} CO}_{CO \text{———} N-CH(CH:CH\cdot C_6H_5)}\rangle N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldazin mit Phenylisocyanat im Rohr auf 140—150° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* 39, 1334). — Nadeln (aus Eisessig). F: 243° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Chloroform, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**3. 5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-4.4'-dibenzyl-dipyrazolinyl-(4.4')**
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ = ${}^{CH_3\cdot C \text{——} C(CH_2\cdot C_6H_5)-(C_6H_5\cdot CH_2)C \text{——} C\cdot CH_3}_{N\cdot NH\cdot CO \qquad\qquad OC\cdot NH\cdot N}$.

**1.1'-Di-α-naphthyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-4.4'-dibenzyl-dipyrazolinyl-(4.4')**
$C_{42}H_{34}O_2N_4$ = ${}^{CH_3\cdot C \text{——} C(CH_2\cdot C_6H_5)-(C_6H_5\cdot CH_2)C \text{——} C\cdot CH_3}_{N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln von 1-α-Naphthyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) in Alkohol mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure (v. KONEK, MITTERHAUSER, *B.* 51, 869). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_4$.

**[5-Oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[3-phenyl-pyrazolon-(5)]**
$C_{19}H_{14}O_2N_4$ = ${}^{C_6H_5\cdot C \text{——} CH\cdot CH:C \text{——} C\cdot C_6H_5}_{N\cdot NH\cdot CO \quad OC\cdot NH\cdot N}$.

**[1-(4-Brom-phenyl)-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-phenyl-pyrazolon-(5)]** $C_{31}H_{20}O_2N_4Br_2$ =
${}^{C_6H_5\cdot C \text{———} CH\cdot CH:C \text{———} C\cdot C_6H_5}_{N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO \quad OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim

Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit Orthoameisensäureester (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1516). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht bis 265°. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

**[1-o-Tolyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-o-tolyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[1-o-tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)]**

$C_{33}H_{26}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$———$CH\cdot CH:C$———$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit Orthoameisensäureester auf 120° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1513). Beim Erwärmen von 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Kalilauge (D., O'B., J., *Am. Soc.* **38**, 1515). Aus dem aus 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) und Brom erhältlichen Dibromid $C_{23}H_{19}ON_3Br_2$ beim Behandeln mit Pyridin und Alkohol (D., O'B., J.). — Orangegelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 181°. Schwer löslich in Alkohol.

## 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2N_4$.

1. **Pyrazolanthrongelb** $C_{28}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 457182; *C.* **1928** I, 2011; *Frdl.* **16**, 1371; F. MAYER, *Ch. Z.* **53** [1929], Fortschrittsber., S. 56. — *B.* Beim Erhitzen von Pyrazolanthron (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 276) mit Kaliumhydroxyd in Alkohol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 255641; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 584). — Gelbrotes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Nitrobenzol, löslich in Anilin mit rötlichgelber Farbe (Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 255641). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in rauchender Schwefelsäure (20% $SO_3$-Gehalt) mit roter Farbe (Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 255641). — Überführung in Mono- und Dialkylderivate: Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 301554, 302259, 302260; *C.* **1918** I, 150, 320, 321; *Frdl.* **13**, 407, 410; vgl. a. Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 359139; *C.* **1923** II, 483; *Frdl.* **14**, 886. — Färbt Baumwolle gelb (Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 255641). — **Kaliumsalz.** Violett (Ch. F. Gr.-El., D. R. P. 301554).

N—NH HN—N
O O

2. **Dimethyl-pyrazolanthrongelb** $C_{30}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Alkalischmelze von 4-Methyl-pyrazolanthron (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 301554; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 409). — Braunes Pulver. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot. — Äthylierung mit p-Toluolsulfonsäureäthylester: Ch. F. Gr.-El. — Färbt Baumwolle orange.

N—NH HN—N
O $CH_3$ $CH_3$ O

# C. Trioxo-Verbindungen.

## 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_4$.

**2.6.8-Trioxo-oktahydropurin, Dihydroharnsäure** $C_5H_6O_3N_4$, Formel I.

I. HN—CO / OC CH—NH>CO / HN—CH—NH

II. HN—CO / OC CCl—N(CH₃)>CO / CH₃·N—CCl——NH

**3.7-Dimethyl-harnsäure-dichlorid** $C_7H_8O_3N_4Cl_2$, Formel II. *B.* Beim Chlorieren von 3.7-Dimethyl-harnsäure (S. 155) in Eisessig (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 52). — Nadeln oder Blättchen mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Sintert gegen 150°, färbt sich bei weiterem Erhitzen braun und verkohlt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Eisessig; löst sich in heißem Eisessig unter Zersetzung. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.7-Dimethyl-harnsäure. Löst sich in Wasser unter Bildung von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol. Gibt mit kaltem Alkohol 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther, mit kaltem Alkohol in Gegenwart von Pyridin 3.7-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure, mit siedendem Alkohol 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther.

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_4$.

### Trioxo-Verbindungen $C_5H_4O_3N_4$.

1. ***2.6.8 - Trioxo - $\Delta^{4.5}$ - hexahydro - purin*** bezw. ***2.6.8 - Trioxy - purin*** $C_5H_4O_3N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, ***Harnsäure (S. 513).***

```
   HN—CO                     N=C·OH
I. OC  C—NH\           II. HO·C  C—NH\
   HN—C—NH/ CO               N—C——N// C·OH
```

**Vorkommen und Bildung.**

*V.* Untersuchungen über den Harnsäure-Gehalt des menschlichen Blutes unter normalen und pathologischen Verhältnissen wurden unter anderem von Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **14**, 29, 31; **17**, 488; Steinitz, *H.* **90**, 117; Bass, *Ar. Pth.* **76**, 50; Myers, Fine, *J. biol. Chem.* **20**, 391; **37**, 239; Gettler, Baker, *J. biol. Chem.* **25**, 216; Kingsbury, Sedgwick, *J. biol. Chem.* **31**, 261; Feigl, *Ar. Pth.* **83**, 271, 299, 317, 335; F., Luce, *Bio. Z.* **86**, 62 ausgeführt. Harnsäure findet sich in geringer Menge in der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen (Myers, Fine, *J. biol. Chem.* **37**, 242). In Frauenmilch (Denis, Talbot, Minot, *J. biol. Chem.* **39**, 47) und in Kuhmilch (D., M., *J. biol. Chem.* **38**, 454). In menschlichen Carcinomen (Saiki, *J. biol. Chem.* **7**, 25). Über den Harnsäure-Gehalt verschiedener Gewebe und Körperflüssigkeiten des Menschen in pathologischen Fällen vgl. Fine, *J. biol. Chem.* **23**, 471. — Harnsäure-Gehalt von Hunde-, Hammel- und Pferdeblut: Steinitz, *H.* **90**, 117; von Rinderblut: Bass, *Ar. Pth.* **76**, 51; von Rinder- und Hühnerblut: Benedict, *J. biol. Chem.* **20**, 633. — Harnsäure findet sich im Harn des Schimpansen, aber nicht bezw. nur in sehr geringer Menge im Harn niederer Affenarten (z. B. Macacus rhesus, Cercopithecus callitrichus) (Wiechowski, *Prager med. Wchschr.* **37** [1912], 275; vgl. a. Hunter, Givens, *J. biol. Chem.* **13**, 378; H., *J. biol. Chem.* **18**, 109). Über den Harnsäure-Gehalt und das Mengenverhältnis zwischen Harnsäure und dem durch weitergehenden Abbau entstehenden Allantoin im Harn verschiedener Säugetiere vgl. Hunter, Givens, *J. biol. Chem.* **13**, 378; H., *J. biol. Chem.* **18**, 109; H., Gi., Guion, *J. biol. Chem.* **18**, 387; H., Gi., *J. biol. Chem.* **18**, 403, 415. Über den Einfluß von Purin-Derivaten bezw. von nucleinreicher Nahrung auf den Harnsäure-Gehalt des Blutes und die Harnsäure-Ausscheidung des Menschen vgl. z. B. Mendel, Lyman, *J. biol. Chem.* **8**, 132; Smetánka, *C.* **1911** I, 829; Frank, Przedborski, *Ar. Pth.* **68**, 349; v. Siewert, v. Zebrowski, *Z. klin. Med.* **75** [1912], 331; Raiziss, Dubin, Ringer, *J. biol. Chem.* **19**, 473; Levinthal, *H.* **77**, 274; Höst, *J. biol. Chem.* **38**, 17; Thannhauser, Bommes, *H.* **91**, 337; vgl. a. Rother, *H.* **110** [1920], 245. Einfluß von 2-Phenyl-cinchoninsäure und verwandten Verbindungen und von anderen Arzneimitteln und Chemikalien auf die Harnsäure-Ausscheidung und den Harnsäure-Gehalt des Blutes: Ciusa, Luzzatto, *R. A. L.* [5] **22** I, 307; *G.* **44** I, 70; Abl, *Ar. Pth.* **74**, 119; Steinitz, *H.* **90**, 120; Frank, Pietrulla, *Ar. Pth.* **77**, 366; Fine, Chace, *J. biol. Chem.* **21**, 371; Pohl, *Bio. Z.* **78**, 203. — Harnsäure-Gehalt von Hühnerharn: Sharpe, *C.* **1913** I, 1045; von Enten- und Hühnerharn: Szalágyi, Kriwuscha, *Bio. Z.* **66**, 126. Durch Verfütterung von Guanin oder Nucleinsäure an Enten wird die Harnsäure-Ausscheidung erhöht (Scaffidi, *Bio. Z.* **47**, 220, 223). Einfluß von Aloin auf die Harnsäure-Ausscheidung beim Huhn: Berrár, *Bio. Z.* **49**, 426. — Harnsäure findet sich in den Mitteldarmdrüsen der Meerschnecke Aplysia limacina und des Krebses Maja squinado, in der Cölenterate Anemonia sulcata und in der Ascidie Cynthia microcosmus (Sulima, *Z. Biol.* **63**, 229, 237, 241). Über Harnsäure-Konkremente im Harn von Octopus vulgaris vgl. v. Fürth, *H.* **31**, 365; Su., *Z. Biol.* **63**, 236.

*B.* Bei der Autolyse von Hundemilz unter Durchleiten von Luft und bei der Einw. von Hundemilz-Extrakt auf Xanthin unter Durchleiten von Luft (Corper, *J. biol. Chem.* **11**, 33). Aus Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Rindermilz-Extrakt (Landmann, *H.* **92**, 439). Die Bildung von Harnsäure bei der Autolyse von Kalbsleber, Kalbsmilz und Hundeleber wird durch Bleisalze in kleinen Mengen gefördert, in großen Mengen gehemmt (Preti, *Bio. Z.* **45**, 489). Über Bildung von Harnsäure aus Dialursäure und Harnstoff im künstlichen Kreislaufversuch vgl. Izar, *H.* **73**, 325. Über fermentative Harnsäure-Bildung vgl. ferner Traetta-Mosca, Mizzenmacher, *G.* **40** II, 378; Sulima, *Z. Biol.* **63**, 229; Schulz, *Bio. Z.* **48**, 105, 109; Spiers, *Biochem. J.* **9**, 337.

Harnsäure entsteht beim Erhitzen von 4.5-Diamino-uracil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 696) mit Harnstoff auf 160—180° (Johnson, Johns, *Am. Soc.* **36**, 550; Levene, Senior, *J. biol. Chem.* **25**, 616). Beim Kochen von 6.8-Dioxy-2-carboxymethylmercapto-purin (S. 169) mit 20%iger Salzsäure (Johns, Hogan, *J. biol. Chem.* **14**, 303).

**Physikalische Eigenschaften.**

Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2737 cal/g (Emery, Benedict, *C.* **1911** II, 1461). Adsorption von Farbstoffen durch Harnsäure und Einfluß von Farbstoffen auf den Krystallhabitus der Harnsäure: Marc, *Ph. Ch.* **75** 710, 717. Einfluß von Harnsäure auf den

Krystallhabitus von Ammoniumchlorid: GAUBERT, *C.* 1916 I, 454. 1 g Harnsäure löst sich bei 15° in 35714, bei 26° in 25000, bei 50° in 8620, bei 75° in 3256, bei Siedetemperatur in 1262 cm³ Wasser (ROSSI, *Bio. Z.* 54, 299). 1 Tl. Harnsäure löst sich in 1250 Tln. siedendem Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* 413, 123). 1 l Wasser löst bei 70° 0,242 g Harnsäure (KOHLER, *H.* 88, 266). Zur Löslichkeit in Lithiumcarbonat-Lösung (LIPOWITZ, *A.* 38, 352) vgl. noch SCHADE, BODEN, *H.* 83, 349. Löslichkeit von Harnsäure in wäßr. Natronlauge verschiedener Konzentration: RINGER, *H.* 67, 364, 368. Löslichkeit von Harnsäure in wäßr. Lösungen von Mono- und Dinatriumphosphat und von Mono- und Dikaliumphosphat: RINGER, *H.* 67, 346, 351, 353, 377, 386, 395; in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat und anderen organischen Salzen: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 124, 169; in Natriumurat-Lösung: KOHLER, *H.* 88, 267. 100 g 95⁰/₀ige Ameisensäure lösen bei 20° 0,04 g Harnsäure (ASCHAN, *Ch. Z.* 37, 1117). 1 g Harnsäure löst sich bei 26° in 11904, bei Siedetemperatur in 1098 cm³ Eisessig; Löslichkeit in Eisessig und in wäßr. Essigsäure bei 15°, 26°, 50°, 75° und Siedetemperatur: ROSSI, *Bio. Z.* 54, 299. Bei 20—25° lösen 100 g Pyridin 0,21 Tle., 100 g 50⁰/₀iges wäßr. Pyridin 0,75 Tle. Harnsäure (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1402). Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 418. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] 25 I, 646; bei 0°, 15°, 25° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* 46, 103; vgl. a. BILLMANN, BJERRUM, *B.* 49, 2518. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,51 \times 10^{-6}$ (W., J.), $1,13 \times 10^{-6}$ (CA.). Wasserstoffionen-Konzentration von Gemischen aus Harnsäure, Phosphorsäure, Natriumhydroxyd bezw. Kaliumhydroxyd und Wasser: RINGER, *H.* 67, 346, 352, 387. — Einfluß von Harnsäure auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Manganosulfat: PORLEZZA, NORZI, *R. A. L.* [5] 22 I, 242.

### Chemisches Verhalten.

Wäßrige Lösungen von Mononatriumurat werden durch Radium-Emanation nicht verändert (v. KNAFFL-LENZ, WIECHOWSKI, *H.* 77, 303; KERB, LAZARUS, *Bio. Z.* 42, 82). In verd. Kalilauge gelöste Harnsäure wird im Sonnenlicht in Gegenwart von Ferrisulfat teilweise unter Bildung geringer Mengen Glyoxylsäure zersetzt (NEUBERG, *Bio. Z.* 29, 284, 290). Zersetzung alkalischer Lösungen von Harnsäure bei der Einw. von Luft in Gegenwart von Natriumchlorid: MAY, *Am. Soc.* 33, 1785; Zersetzung von Harnsäure bei der Einw. von Luft in wäßr. Piperazin- und Hexamethylentetramin-Lösung: STEVENS, MAY, *Am. Soc.* 33, 436, 439. Harnsäure gibt bei der Oxydation mit siedendem 3⁰/₀igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von etwas Eisenchlorid Carbonyldiharnstoff, Harnstoff, Oxalsäure und Ammoniak (OHTA, *Bio. Z.* 54, 441). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in 0,02 n—0,2 n-Natronlauge bei 90° Cyanursäure, Carbonyldiharnstoff und Allantoin; bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in 0,33 n—0,5 n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur erhält man bei nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure Cyanursäure, bei nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure Allantoxansäure (VENABLE, *Am. Soc.* 40, 1108, 1115; vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 40, 1120). Zur Bildung von Allantoin und Uroxansäure bei der Oxydation von Harnsäure mit alkal. Permanganat-Lösung vgl. noch BEHREND, ZIEGER, *A.* 410, 341, 361; VENABLE, *Am. Soc.* 40, 1111. Harnsäure liefert beim Behandeln mit Chlor in Methanol unterhalb 15° Harnsäureglykol-dimethyläther (S. 172) (BILTZ, HEYN, *A.* 413, 16). In Eisessig suspendierte Harnsäure wird durch Chlor bei Abwesenheit von Wasser nicht verändert, bei Gegenwart von 1 Mol Wasser unterhalb 10° in 5-Chlor-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 432) übergeführt, bei Gegenwart von 5 Mol Wasser ohne Kühlung zu Alloxanmonohydrat oxydiert (BI., H., *A.* 413, 23, 61). Harnsäure entwickelt bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung bei Zimmertemperatur Stickstoff (BI., BEHRENS, *B.* 43, 1998). Liefert beim Schütteln mit Äthyljodid und verd. Kalilauge im siedenden Wasserbad 3-Äthyl-harnsäure (BILLMANN, BJERRUM, *B.* 50, 845). Beim Erhitzen mit 1 Tl. Calciumformiat und 1 Tl. Calciumhydroxyd bis zur beginnenden Gasentwicklung entsteht Xanthin (SUNDWIK, *C.* 1911 I, 1411). Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure in Glycerin bis auf 200° Xanthin und Melanurensäure (S. 73) (S., *H.* 76, 486).

### Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Harnsäure wird durch Schimmelpilze unter Ammoniak-Entwicklung zersetzt (KOSSOWICZ, *C.* 1912 I, 1850; II, 1300, 1482; 1913 I, 640, 1297; *Bio. Z.* 67, 395). — Verhalten von Harnsäure im Organismus von Hunden, Kaninchen und Affen nach Injektion: MENDEL, LYMAN, *J. biol. Chem.* 8, 117; HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* 17, 52; GOLDSCHMIDT, *J. biol. Chem.* 19, 97. Harnsäure wird im Organismus der Ente nach Verfütterung teilweise zerstört (SCAFFIDI, *Bio. Z.* 47, 217). {Über Ablagerung ... in den Nieren ... *C.* 1905 I, 110}; ECKERT, *Ar. Pth.* 74, 244). — Zur fermentativen Zersetzung von Harnsäure durch Organextrakte und Organbreie in Gegenwart von Sauerstoff *(s. Hptw. Bd. XXVI, S. 520)* vgl. noch WELLS, *J. biol. Chem.* 7, 175; GALEOTTI, *Bio. Z.* 30, 377; CORPER, *J. biol. Chem.* 11, 34; PRETI, *Bio. Z.* 45, 493; SCHULZ, *Bio. Z.* 48, 87; SULIMA, *Z. Biol.* 63, 238; LANDMANN, *H.* 92, 431, 434. Extrakte

aus Vogellebern bewirken keine Harnsäure-Zerstörung (LA.). — Natriumurat wirkt blutdruckerhöhend (BACKMAN, *C.* **1912** II, 624; DESGREZ, DORLÉANS, *C. r.* **156**, 93; vgl. a. SCHMIDT, *Ar. Pth.* **85**, 148). — Einfluß von Natriumurat auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958.

**Analytisches.**

*Nachweis.* Mikrochemischer Nachweis: BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 67. Harnsäure gibt mit Phosphormolybdänsäure und Dinatriumphosphat eine blaue Färbung (RIEGLER, *Fr.* **51**, 466). Die blaue Farbreaktion mit Phosphorwolframsäure tritt in sodaalkalischer Lösung noch bei einer Verdünnung von 1:500000 auf (FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 241). — Isolierung von Harnsäure aus Harn, Blut und anderen Körperflüssigkeiten durch Fällung mit Formaldehyd: SCHNELLER, *C.* **1913** I, 1234; SCHULZ, *Bio. Z.* **48**, 88.

*Bestimmung.* Zur kolorimetrischen Bestimmung[1]) von Harnsäure in kleinen Mengen Harn oder Blut dient die Blaufärbung, die sie mit Phosphorwolframsäure in mit Natriumcyanid alkalisch gemachter Lösung erzeugt; als Vergleich dient eine Harnsäure-Lösung von bekanntem Gehalt (FOLIN, WU, *J. biol. Chem.* **38**, 103,459; F., *J. biol. Chem.* **54** [1922], 153; vgl. F., DENIS, *J. biol. Chem.* **13**, 469; **14**, 95; F., MACALLUM, *J. biol. Chem.* **13**, 363). Ausführliche Vorschriften bei F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 842; K. HARPUDER, A. SCHITTENHELM in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 567; F. VOLHARD, E. BECHER, ebenda, Abt. IV, Teil 5, 2. Hälfte [Berlin-Wien 1929], S. 392; P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, 2. Teil [Berlin 1929], S. 187, 535. Modifikationen des Verfahrens von FOLIN, WU und des älteren Verfahrens von FOLIN, DENIS: STEINITZ, *H.* **90**, 110; HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* **17**, 40; HÖST, *H.* **95**, 90; MAASE, ZONDEK, *C.* **1915** II, 858; BENEDICT, HITCHCOCK, *J. biol. Chem.* **20**, 625; BE., *J. biol. Chem.* **20**, 629; CURTMAN, FREED, *J. biol. Chem.* **28**, 89; BOGERT, *J. biol. Chem.* **31**, 165. Bestimmung in Organextrakten nach FOLIN und DENIS: LANDMANN, *H.* **92**, 420; vgl. STEUDEL, SUZUKI, *H.* **119** [1922], 166. Bestimmung in Milch durch Fällung mit Zinkacetat und nachfolgende kolorimetrische Bestimmung mit Phosphorwolframsäure: DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* **37**, 364. — Modifikationen des Bestimmungsverfahrens von SALKOWSKI und LUDWIG: BASS, *Ar. Pth.* **76**, 47; FRANK, PIETRULLA, *Ar. Pth.* **77**, 364; vgl. a. KRETSCHMER, *Bio. Z.* **50**, 223; GANASSINI, *C.* **1914** II, 1480. Nephelometrische Bestimmung in sehr verd. Lösungen mit salmiakhaltiger, ammoniakalischer Silber-Lösung in Gegenwart von Ei-Albumin als Schutzkolloid: GRAVES, KOBER, *Am. Soc.* **37**, 2433. — Bestimmung in Blut nach dem Verfahren von KRÜGER, SCHMID: STEPHAN, *C.* **1912** II, 1783. — Bestimmung in Harn durch Fällung als Zinksalz und nachfolgende Titration mit Permanganat: MORRIS, *J. biol. Chem.* **37**, 231; vgl. M., *J. biol. Chem.* **25**, 208; KASHIWABARA, *H.* **84**, 228. Bestimmung im Blut durch Fällung als Nickelsalz und nachfolgende jodometrische Titration: CURTMAN, LEHRMAN, *J. biol. Chem.* **36**, 157.

**Salze der Harnsäure (Urate).**

Über „Quadriurate" vgl. noch RINGER, *H.* **75**, 13; **89**, 321; R., SCHMUTZER, *H.* **82**, 212; KOHLER, *H.* **88**, 259.

$NaC_5H_3O_3N_4$. *Darstellung* von reinem Mononatriumurat: v. KNAFFL-LENZ, WIECHOWSKI, *H.* **77**, 308. 1 l Wasser von 70° löst 3,84 g (KOHLER, *H.* **88**, 266); 1 Tl. löst sich in 117 Tln. siedendem Wasser und in 1030 Tln. Wasser von 37° (LITTLE, *Biochem. J.* **4**, 32). Über Bildung und Eigenschaften übersättigter Lösungen von Mononatriumurat und Bedingungen der Ausscheidung von Harnsäure und Mononatriumurat aus diesen Lösungen vgl. BECHHOLD, ZIEGLER, *Bio. Z.* **64**, 477; KO., *Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk.* **17** [1919], 511, 520, 522, 526, 536; vgl. a. SCHADE, BODEN, *H.* **83**, 351; **86**, 238; LICHTWITZ, *H.* **84**, 416; GUDZENT, *H.* **89**, 253. Löslichkeit in wäßr. Lösungen von Mono-, Di- und Trinatriumphosphat: RINGER, *H.* **67**, 353; in wäßr. Lösungen verschiedener Natriumsalze und Calciumsalze: LITTLE; in Rinderblutserum: BE., Z., *Bio. Z.* **64**, 484. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für freie Harnsäure: KO., *H.* **88**, 267. Leitfähigkeit in Wasser bei 37°: KO., *H.* **88**, 269. — $KC_5H_3O_3N_4$. Nadeln (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 108). 1 Tl. löst sich in 64 Tln. siedendem Wasser und in 550 Tln.

---

[1]) Über das oben nur im Prinzip angegebene Verfahren für die Harnsäure-Bestimmung im Blut sind nach 1920 zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich auf die Methoden der Enteiweißung, die Bestimmung von Harnsäure im Plasma oder Gesamtblut und die direkte oder indirekte (nach vorheriger Silberfällung) kolorimetrische Bestimmung der Harnsäure beziehen und unter anderem den störenden Einfluß des Ergothioneins auszuschalten suchen. Vgl. darüber z. B. BENEDICT, *J. biol. Chem.* **92** [1931], 135; BENEDICT, BEHRE, *J. biol. Chem.* **92** [1931], 161; FOLIN, *J. biol. Chem.* **86** [1930], 173; **101** [1933], 111; **106** [1934], 311; F. C. KOCH, *Practical methods in biochemistry* [Baltimore 1934], S. 122. Die Harnsäure-Bestimmung im Harn ist nach FOLIN (*J. biol. Chem.* **101**, 119) für klinische Zwecke weitgehend durch die Bestimmung im Blut verdrängt.

Wasser von 37°; Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: LITTLE, *Biochem. J.* **4**, 32. — $Mg(C_5H_3O_3N_4)_2$. 1 Tl. löst sich in 148 Tln. siedendem Wasser und in 2440 Tln. Wasser von 37°; Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: L., *Biochem. J.* **4**, 32. — $Mg(C_5H_3O_3N_4)_2 + 3H_2O$. Krystalle (v. KNAFFL-LENZ, WIECHOWSKI, *H.* 77, 310 Anm.). — $Ca(C_5H_3O_3N_4)_2$. 1 Tl. löst sich in 666 Tln. siedendem Wasser und in 4760 Tln. Wasser von 37°; Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: L., *Biochem. J.* **4**, 32. — $TlC_5H_3O_3N_4$. Nadeln (FREUDENBERG, UTHEMANN, *B.* **52**, 1512). — Phosphorwolframat. Tiefrotbraune Tafeln (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 18). — Salz des Piperazins $C_4H_{10}N_2 + C_5H_4O_3N_4$. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 2,22 g, bei 37° 2,27 g (CHAZEL, *C.* **1919** IV, 1053). — Salz des trans-2.5-Dimethyl-piperazins. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 5,37 g, bei 37° 6,09 g (CH.). — Salz des 2-Methyl-$\Delta^2$-imidazolins (Lysidins) $C_4H_8N_2 + C_5H_4O_3N_4$ *(vgl. Hptw. Bd. XXIII, S. 31)*. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 4,195 g, bei 37° 5,66 g (CH.).

## *A. Funktionelle Derivate der Harnsäure.*

**1-Methyl-harnsäure** $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 524)*. Gibt beim Chlorieren in Methanol in der Kälte 1-Methyl-harnsäureglykol-dimethyläther (S. 173), bei gewöhnlicher Temperatur 1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 435), in Eisessig 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 436) (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 128, 130, 132).

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—NH\
    |   ||    CO
   HN—C—NH/
```

**3-Methyl-harnsäure** („δ-Methylharnsäure") $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 524)*. *B.* Beim Kochen von Methylisodialursäure und Harnstoff mit konz. Salzsäure (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 112). — Prismen oder Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Krystallographisches: BÖGGILD, *B.* **49**, 2517; BEUTELL, *B.* **52**, 771. Über Mischkrystalle mit 9-Methyl-harnsäure vgl. BILLMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 839; BILTZ, H., *B.* **52**, 792; BEU., *B.* **52**, 796. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,0054 g (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **52**, 2519); 1 Tl. löst sich in 630 Tln. siedendem Wasser (BILTZ, H., *A.* **413**, 121). Zersetzungsprodukte von Gemischen mit 9-Methyl-harnsäure: BILTZ, H., *B.* **52**, 802. Wasserstoffionen-Konzentration der wäßr. Lösung und elektrische Leitfähigkeit in Wasser: BILL., BJ., *B.* **49**, 2518.

```
    HN—CO
    |   |
   OC   C—NH\
    |   ||    CO
CH3·N—C—NH/
```

„α-Methylharnsäure" und „ζ-Methylharnsäure", die überwiegend aus 3-Methylharnsäure bestehen, liefern bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Lösung 1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 403) und geringe Mengen einer Verbindung $C_4H_{10}O_6N_4$ (Blättchen aus Wasser; zersetzt sich bei 242—244°; gibt beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak ab) (GROHMANN, *A.* **382**, 79). Wasserfreie 3-Methyl-harnsäure gibt beim Chlorieren in Chloroform, Acetanhydrid oder Eisessig + Acetanhydrid in der Kälte 3-Methyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 157) (BILTZ, H., *A.* **413**, 117; *B.* **52**, 772; BILTZ, PARDON, *A.* **515** [1935], 221); wasserhaltige 3-Methylharnsäure wird beim Chlorieren in Eisessig-Lösung unter Bildung von Methylalloxan und Harnstoff oxydiert (BILTZ, H., *B.* **52**, 775). Entwickelt bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung bei Zimmertemperatur langsam Stickstoff (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1998). Zur Überführung in 3-Methyl-8-chlor-xanthin durch Einw. von Phosphoroxychlorid vgl. BILTZ, H., *B.* **52**, 778. Gibt beim Erhitzen mit Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 140—150° 3-Methyl-4-thio-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 710) (BILLMANN, BJERRUM, *B.* **49**, 2519; vgl. BILTZ, H., *B.* **52**, 802). — Mikrochemischer Nachweis: BILTZ, H., *A.* **413**, 67.

**7-Methyl-harnsäure** $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 525)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion von 7-Oxymethyl-harnsäure mit Zinn und Salzsäure vgl. GROHMANN, *A.* **382**, 66. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Lösung 3-Methyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 693), 1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 403), eine Verbindung $C_5H_{13}O_5N_5$ (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 403) und Oxalsäure; bei einem Versuch wurde außerdem ein in Wasser schwer lösliches Salz $Na_2C_5H_6O_6N_2$ erhalten (GR.). Entwickelt bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung bei Zimmertemperatur langsam Stickstoff (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1998).

```
HN—CO
|   |
OC  C—N(CH3)\
|   ||        CO
HN—C——NH/
```

**9-Methyl-harnsäure** $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 525)*. *B.* Beim Eindampfen von 9-Methyl-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 706) mit verd. Salzsäure (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 96). — Isolierung aus Gemischen mit 3-Methyl-harnsäure: BILTZ, H., *B.* **52**, 798. — Krystallisiert aus heißem Wasser in wasserfreien, aus Wasser von

```
HN—CO
|   |
OC  C——NH\
|   ||      CO
HN—C—N(CH3)/
```

gewöhnlicher Temperatur in 1 $H_2O$ enthaltenden Blättchen (BILTZ, H., *B.* **52**, 793). Krystallographisches: BEUTELL, *B.* **52**, 794. Schmilzt unter Braunfärbung bei 380—400° (BILTZ, H., *A.* **413**, 96). Über Mischkrystalle mit 3-Methyl-harnsäure vgl. BILMANN, BJERRUM, *B.* **50**, 839; BILTZ, H., *B.* **52**, 792; BEU., *B.* **52**, 796. Löslich in 1830 Tln. siedendem Wasser (BILTZ, H., *A.* **413**, 121); 100 $cm^3$ Wasser von 25° lösen 0,0021 g (BII., BJ., *B.* **50**, 843). Zersetzungspunkte von Gemischen mit 3-Methyl-harnsäure: BILTZ, H., *B.* **52**, 801. — 9-Methyl-harnsäure liefert beim Chlorieren in Eisessig + Acetanhydrid unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser ein hygroskopisches Produkt, das beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in 9-Methyl-harnsäure, beim Zerfließen an der Luft in 9-Methyl-harnsäureglykol, beim Behandeln mit Methanol in 9-Methyl-harnsäureglykol-5-methyläther übergeht (BILTZ, H., *B.* **52**, 776). Liefert beim Chlorieren bei Gegenwart von 1 Mol Wasser in Eisessig 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 432) (BILTZ, H., *A.* **413**, 89, 90, 98; vgl. BILTZ, PARDON, *A.* **515** [1935], 225).

**1.3-Dimethyl-harnsäure** $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 526)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 708) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf 130° (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 157). Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad oder besser mit Jodwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur oder mit konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung (B., ST., *A.* **413**, 160, 161). — Liefert beim Chlorieren in Methanol je nach den Bedingungen 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (S. 175) oder 1.3-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438); beim Chlorieren in Eisessig erhält man 1.3-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 440) (B., ST., *A.* **413**, 163, 170, 174). — Mikrochemischer Nachweis: B., HEYN, *A.* **413**, 67.

$CH_3$·N—CO
OC C—NH
$CH_3$·N—C—NH >CO

**1.7-Dimethyl-harnsäure** $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 527)*. *B.* Beim Auflösen von 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 708) in heißer 20%iger Salzsäure (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3672; *A.* **413**, 142). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: ca. 387° (unkorr.; Zers.) (B., HEYN, *A.* **413**, 67; B., D., *A.* **413**, 142). — Gibt beim Chlorieren in Chloroform 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure, in warmem Wasser Isoapokaffein $CH_3$·N·CO>C<NH·CO / OC—O / CO·N·$CH_3$ (Syst. No. 4673), in Methanol 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (S. 175) (B., D., *A.* **413**, 142, 144, 146). — Mikrochemischer Nachweis: B., H.

$CH_3$·N—CO
OC C—N($CH_3$)
HN—C—NH >CO

**3.7-Dimethyl-harnsäure** $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 527)*. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlortheobromin mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 28). Durch Reduktion von 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Kälte (BI., D., *A.* **406**, 34, 35). Aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid oder -carbäthoxyamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 605) durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser (BI., D., *A.* **406**, 67, 72, 74). — F: 398—400° (unkorr.; Zers.) (BI., D., *A.* **406**, 28). Löslich in 294 Tln. siedendem Wasser (BI., HEYN, *A.* **413**, 123). — Gibt beim Chlorieren in Chloroform 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure, in Wasser 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol, in Eisessig 3.7-Dimethyl-harnsäuredichlorid (S. 150), in Eisessig bei Gegenwart von 1 Mol Wasser 3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure (S. 170), in absol. Alkohol 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther und 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 605) (BI., D., *A.* **406**, 29, 32, 43, 52, 54, 69). Entwickelt bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung bei Zimmertemperatur Stickstoff (BI., BEHRENS, *B.* **43**, 1998). Liefert beim Schütteln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (BI., D., *A.* **413**, 189).

HN—CO
OC C—N($CH_3$)
$CH_3$·N—C—NH >CO

**3.9-Dimethyl-harnsäure** $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 527)*. Mikrochemischer Nachweis: BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 67.

HN—CO
OC C—NH
$CH_3$·N—C—N($CH_3$) >CO

**1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (8-Amino-theophyllin)** $C_7H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 528)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion des Farbstoffs aus Theophyllin und 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid (H. FISCHER, *H.* **60**, 72, 73) vgl. KALLE & Co., D. R. P. 230401; *C.* **1911** I, 439; *Frdl.* **10**, 1178.

$CH_3$·N—CO
OC C—NH
$CH_3$·N—C—NH >C:NH

**1.3.7-Trimethyl-harnsäure** („Hydroxykaffein") $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 529)*. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-harnsäure durch Behandlung mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (Biltz, Damm, *A.* **413**, 190). Bei der Einw. von Reduktionsmitteln auf 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (Biltz, *B.* **43**, 3561), auf 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure, 1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (Bi., *B.* **43**, 3558, 3559) und auf 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther und -diäthyläther (Bi., Heyn, *A.* **413**, 181). Beim Erhitzen von 8-Äthoxy-kaffein bis auf ca. 370° (Bi., Bergius, *A.* **414**, 57, 60). Aus 8-Phenoxy-kaffein und aus 8-Thymoxy-kaffein beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder wäßr. Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° im Rohr (Baumann, *C.* **1913** II, 2036). — F: 345° (korr.; Zers.) (Bi., H., *A.* **413**, 67, 181). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht Methylamin (Bi., *B.* **44**, 300). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in wäßr. Suspension N.N'-Dimethyloxamid; führt man die Oxydation unter Durchleiten von Kohlendioxyd aus, so erhält man Dimethylparabansäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 404) und Methylharnstoff (Bi., *B.* **44**, 300). Gibt bei energischer Chlorierung in Chloroform 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) (Bi., *B.* **43**, 3559). Liefert beim Auflösen in Bromwasser Apokaffein (Syst. No. 4673) (Bi., *B.* **43**, 1623). Bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf 1.3.7-Trimethylharnsäure erhält man je nach den Bedingungen Dimethylalloxan und wenig Apokaffein und Isoapokaffein (E. Fischer, *A.* **215**, 272; Bi., *B.* **43**, 1628 Anm.) oder Apokaffein und wenig Isoapokaffein (Bi., *B.* **43**, 1623, 1628, 1629). Entwickelt bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung Stickstoff (Bi., Behrens, *B.* **43**, 1998). — Über mikrochemischen Nachweis vgl. Bi., H., *A.* **413**, 67.

$CH_3 \cdot N - CO$; $OC$, $C - N(CH_3)$ $>CO$; $CH_3 \cdot N - C - NH$

**3.7.9-Trimethyl-harnsäure** $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 530)*. Gibt beim Chlorieren in Wasser bei 80° 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol, in absol. Alkohol 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther, in Eisessig in der Kälte Allokaffein (Syst. No. 4673) (Biltz, Damm, *A.* **413**, 191, 193, 197).

$HN - CO$; $OC$, $C - N(CH_3)$ $>CO$; $CH_3 \cdot N - C - N(CH_3)$

**1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure** $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 532)*. *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von 8-Methoxykaffein (Wislicenus, Körber, *B.* **35**, 1991) vgl. Biltz, Strufe, *A.* **413**, 200. — Liefert beim Chlorieren in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäureglykol-dimethyläther, in Alkohol in der Kälte 1.3.7.9-Tetramethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 440), bei gewöhnlicher Temperatur Allokaffein (Syst. No. 4673), in Eisessig „Oxytetramethylharnsäure" (S. 160) (B., St., *A.* **413**, 200, 202, 205).

$CH_3 \cdot N - CO$; $OC$, $C - N(CH_3)$ $>CO$; $CH_3 \cdot N - C - N(CH_3)$

**3-Äthyl-harnsäure** $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Harnsäure mit Äthyljodid und verd. Kalilauge bei 100° (Bilmann, Bjerrum, *B.* **50**, 845). Aus 3-Äthyl-isobarbitursäure *(Hptw. Bd. XXIV, S. 466)* durch Behandeln mit Brom und Erhitzen der entstandenen Äthylisodialursäure mit Harnstoff und konz. Salzsäure (B., B., *B.* **50**, 846). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Liefert bei Oxydation mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure und nachfolgender Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure symm. Diäthylalloxantin (S. 182).

$HN - CO$; $OC$, $C - NH$ $>CO$; $C_2H_5 \cdot N - C - NH$

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure** $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 532)*. *B.* Bei der Reduktion von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther mit Zinnchlorür und Salzsäure (Biltz, Max, *A.* **414**, 89). — Nadeln (aus Wasser). F: 344—345° (korr.; Zers.). — Gibt beim Chlorieren in Eisessig 3.7-Dimethyl-1-äthyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (B., M., *A.* **414**, 93). Liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure Apoäthyltheobromin und Methyläthylalloxan, das bei nachfolgender Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in symm. Dimethyldiäthylalloxantin übergeht (B., M., *A.* **414**, 94).

$C_2H_5 \cdot N - CO$; $OC$, $C - N(CH_3)$ $>CO$; $CH_3 \cdot N - C - NH$

**3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure** $C_{10}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-8-methoxy-theobromin (S. 168) auf 170° (Biltz, Max, *A.* **414**, 71). — Tafeln (aus Wasser). F: 176—177° (korr.). Destilliert oberhalb 360° unter geringer Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwerer löslich in Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Chlorieren in Methanol in der Kälte 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther, in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1.3.9-Trimethyl-7-äthyl-spirodihydantoin (S. 160), in Wasser in der Kälte 1.3-Dimethyl-7-äthyl-kaffolid (Syst. No. 4673).

$C_2H_5 \cdot N - CO$; $OC$, $C - N(CH_3)$ $>CO$; $CH_3 \cdot N - C - N(CH_3)$

**1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure** $C_{10}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 533*). *B.* {Beim Erhitzen von 8-Äthoxy-kaffein .... (WISLICENUS, KÖRBER, *B.* **35**, 1992}; BILTZ, BERGIUS, *A.* **414**, 58). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin (BEUTELL, *A.* **414**, 59). F: 203—204° (korr.); Kp: ca. 370° unter schwacher Zersetzung (BI., BER., *A.* **414**, 60). Sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton; 100 g siedender Alkohol lösen ca. 29 g; schwer löslich in Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin (BI., BER., *A.* **414**, 59). — Liefert beim Chlorieren in kaltem Methanol 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther, in kaltem Wasser 1.7-Dimethyl-3-äthyl-kaffolid (Syst. No. 4673), in kaltem Eisessig 1.3.9-Trimethyl-7-äthyl-spirodihydantoin (S. 160) (BI., BER., *A.* **414**, 60, 63, 65).

$CH_3\cdot N—CO$
OC C—N($CH_3$)
$CH_3\cdot N—C—N(C_2H_5)$ >CO

**3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäure** $C_{11}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin (S. 168) im Rohr auf 230° (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 80). — Rhomboeder (aus Alkohol) (B., M., *A.* **414**, 255). F: 158° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Aceton und Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt beim Chlorieren in kaltem Methanol 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäureglykol-dimethyläther, in kaltem Alkohol oder in Eisessig 1.9-Dimethyl-3.7-diäthyl-spirodihydantoin (S. 160).

$C_2H_5\cdot N—CO$
OC C—N($CH_3$)
$CH_3\cdot N—C—N(C_2H_5)$ >CO

**7-Oxymethyl-harnsäure** $C_6H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 534*). *B.* {Bei Einw. von Formaldehyd auf Harnsäure ... *C.* **1907** I, 949}; GROHMANN, *A.* **382**, 66).

HN—CO
OC C—N($CH_2\cdot OH$)
HN—C——NH >CO

## B. *Schwefelanaloga der Harnsäure.*

**6.8-Dioxo-2-thion-hexahydropurin** bezw. **6.8-Dioxy-2-mercapto-purin** $C_5H_4O_2N_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-harnsäure.** *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Diamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 697) mit Harnstoff auf 170—180° (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* **14**, 302). — Krystalle. Schmilzt nicht bis 310° (J., H.). Löslich in ca. 500 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Benzol; leicht löslich in verd. Natronlauge, ziemlich leicht in verd. Ammoniak (J., H.). — Liefert mit Chloressigsäure in siedendem Wasser 6.8-Dioxy-2-carboxymethylmercapto-purin (S. 169) (J., H.). — Zeigt die Murexid-Reaktion (J., H.). Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphormolybdänsäure-Lösung blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370; vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239).

I. HN—CO / SC C—NH / HN—C—NH >CO
II. N=C·OH / HS·C C—NH / N—C——N >C·OH

**6-Oxo-2.8-dithion-hexahydropurin** bezw. **6-Oxy-2.8-dimercapto-purin** $C_5H_4ON_4S_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **2.8-Dithio-harnsäure.** *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Diamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 697) mit Thioharnstoff auf 180° (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* **14**, 305). — Körnig. Schmilzt nicht bis 310° (J., H.). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Benzol (J., H.). — Liefert mit Chloressigsäure in siedendem Wasser 6-Oxy-2.8-bis-carboxymethylmercapto-purin (S. 167) (J., H.). — Zeigt die Murexid-Reaktion (J., H.). Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphormolybdänsäure-Lösung blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370; vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239).

III. HN—CO / SC C—NH / HN—C—NH >CS
IV. N=C·OH / HS·C C—NH / N—C——N >C·SH

2. ***2.6.8-Trioxo-$\Delta^{4.9}$-hexahydropurin, $\Delta^{4.9}$-Isoharnsäure*** $C_5H_4O_3N_4$, Formel V, bezw. desmotrope Formen. Zur Bezeichnung „$\Delta^{4.9}$-Isoharnsäure" vgl. BILTZ, *B.* **43**, 3553; *J. pr.* [2] **145** [1936], 162.

V. HN—CO / OC CH·NH / HN—C===N >CO
VI. HN—CO / OC CCl·NH / $CH_3\cdot N—C$===N >CO

**3-Methyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_6H_5O_3N_4Cl$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Chlorieren von 3-Methyl-harnsäure in Chloroform, Acetanhydrid oder Acetanhydrid + Eisessig (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 117; *B.* **52**, 772; B., PARDON, *A.* **515** [1935], 222). — Blättchen. Färbt sich von 150° an ziegelrot, schmilzt unter Zersetzung bei 175° bis 180° (B., P.). — Gibt beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung 3-Methyl-harnsäure (B., H.). Wird durch Wasser in Methylalloxan (isoliert als symm. Dimethylalloxantin) und Harnstoff gespalten (B., H.). Geht bei Einw. von kaltem Methanol in 3-Methyl-harnsäure-glykol-5-methyläther über (B., H.).

**1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_7H_7O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Chlorieren von wasserfreiem Theophyllin bei Gegenwart von etwas Jod in Eisessig (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 159). — Hygroskopische Blättchen. F: 225° (korr.; Zers.). — Wird durch Jodwasserstoffsäure oder Kaliumjodid zu 1.3-Dimethyl-harnsäure reduziert. Geht beim Auflösen in Wasser in 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol über. Liefert mit absol. Methanol bei kurzer Einw. 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther, bei längerer Einw. 1.3-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438).

```
CH3·N—CO
   OC  CCl·NH
           >CO
CH3·N—C===N
```

**1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_7H_7O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Chlorieren von 1.7-Dimethyl-harnsäure in Chloroform (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 142). — Voluminös, hygroskopisch. F: 131° (korr.; Zers.). — Gibt bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder Kaliumjodid-Lösung 1.7-Dimethyl-harnsäure. Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft oder beim Auflösen in Wasser in Apokaffein (Syst. No. 4673) über. Liefert mit Methanol bei kurzer Einw. den Dimethyläther, bei längerer Einw. den 5-Methyläther des 1.7-Dimethyl-harnsäureglykols.

```
CH3·N—CO
   OC  CCl·N(CH3)
               >CO
   HN—C======N
```

**3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_7H_7O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Chlorieren von Theobromin in Eisessig (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 33) oder von 3.7-Dimethyl-harnsäure in Chloroform (B., D., *A.* **406**, 29). — Tafeln (aus Chloroform), Tafeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: ca. 168—169° (korr.; Zers.). Leicht löslich in warmem Eisessig und Essigester, schwer in Chloroform. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 140°. Gibt bei der Einw. von Reduktionsmitteln 3.7-Dimethyl-harnsäure. Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft oder beim Auflösen in Wasser in 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol über. Gibt mit Alkohol in Gegenwart von Pyridin 3.7-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure. Liefert mit absol. Alkohol bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther; bei etwas höherer Temperatur oder beim Kochen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure erhält man 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther.

```
    HN—CO
   OC  CCl·N(CH3)
               >CO
CH3·N—C======N
```

**1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_8H_9O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Chlorieren von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure in Chloroform (BILTZ, *B.* **43**, 3559). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in warmem Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen der Lösungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (B., *B.* **43**, 3599). Gibt beim Behandeln mit Reduktionsmitteln 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (B., *B.* **43**, 3561). Gibt bei der Einw. von Wasser Apokaffein (Syst. No. 4673) und wenig Isoapokaffein (Syst. No. 4673) (B., *B.* **43**, 3560). Liefert mit absol. Alkohol bei kurzer Einw. 1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure, bei längerer Einw. oder bei 1-stdg. Kochen 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther (B., *B.* **43**, 3560); beim Abdampfen mit alkoh. Salzsäure entsteht Hypokaffein (S. 159) (BILTZ, *B.* **44**, 292). Einw. von Ammoniak in verschiedenen Lösungsmitteln: B., *B.* **43**, 3560.

```
CH3·N—CO
   OC  CCl·N(CH3)
               >CO
CH3·N—C======N
```

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_9H_{11}O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Chlorieren von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure in Eisessig (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 93). — Prismen. F: ca. 150° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure. Löst sich in absol. Alkohol unter Bildung von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-diäthyläther.

```
C2H5·N—CO
    OC  CCl·N(CH3)
                >CO
 CH3·N—C======N
```

## 3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_4$.

**$N^4.N^5$-Carbonyl-[2.6-dioxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin]** $C_5H_2O_3N_4$, Formel I.

```
    HN—CO                  CH3·N—CO                          CH3·N—CO
I.  OC  C=N          II.      OC  C=N                 III.      OC  C—NH
           >CO                       >C:N·NH·C6H3Cl2                   >C·N:N·C6H3Cl2
    HN—C=N                 CH3·N—C=N                         CH3·N—C==N
```

**[2.5-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 8⟩-theophyllin** $C_{13}H_{10}O_2N_6Cl_2$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin

in eine eisgekühlte Lösung von Theophyllin in überschüssiger Natriumdicarbonat-Lösung und Aufbewahren der Reaktionsflüssigkeit bei Zimmertemperatur (KALLE & Co., D. R. P. 230401; *C.* 1911 I, 439; *Frdl.* 10, 1178). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Aufkochen mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 8-Amino-theophyllin (S. 155) und 2.5-Dichlor-anilin.

# D. Tetraoxo-Verbindungen.

## 1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

**Dilactam der Diureidomalonsäure, Bis-[2.5-dioxo-imidazolidin]-spiran-(4.4′), Di-hydantoin-spiran-(5.5′), Spirodihydantoin** $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Die in dieser Formel angegebene Bezifferung bezieht sich auf die von „Spirodihydantoin" abgeleiteten Namen. *B.* Aus 5-Amino-4-oxy-dihydroharnsäure (S. 189) beim Kochen mit konz. Salzsäure, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure oder beim Abdampfen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *A.* 413, 11, 37, 38). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alloxanmonohydrat, Alloxansäure-methylester, 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylester oder Harnsäureglykol in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre auf 150° (BI., H., BERGIUS, *A.* 413, 74, 78, 80). Beim Erwärmen von bei 110° getrocknetem Harnsäureglykol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BI., H., BER.). — Krystalle (aus wenig Wasser). Krystallographisches: BI., H., BER. Verkohlt oberhalb 380°, ohne zu schmelzen (BI., H.; BI., H., BER.). 1 g löst sich in ca. 100 g siedendem Wasser; unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln (BI., H.). — Beständig gegen alkalische Permanganat-Lösung und heiße konzentrierte Salpetersäure (BI., H.). Geht bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge in Lösung und scheidet sich beim Ansäuern der alkal. Lösung größtenteils unverändert ab (BI., H.). Liefert beim Eindampfen mit Kalilauge auf dem Wasserbad Uroxansäure *(Hptw. Bd. III, S. 767)* (BI., H.). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad erhält man Allantoin *(Hptw. Bd. XXV, S. 474)* (BI., H.). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Gegenwart von etwas trocknem Silberoxyd im Rohr auf 100° 3.7-Dimethyl-spirodihydantoin (s. u.) (BI., H., BER.). — $Ag_2C_5H_2O_4N_4 + 2H_2O$. Plättchen (BI., H., BER.).

```
     NH—CO
OC<2  3  4|
     1   5|
     NH—C—NH
        9|    8>CO
        6 7
        OC—NH
```

**1.1′-Dimethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5′)], 1.9-Dimethyl-spirodihydantoin** $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (S. 174) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* 413, 84). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 264—265° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwerer in Aceton und Eisessig, schwer in Essigester; kaum löslich in Ligroin, Chloroform, Benzol und Äther. Löst sich in 20 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge 1.3.7.9-Tetramethyl-spirodihydantoin (s. u.). Beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von basischem Bleiacetat auf dem Wasserbad erhält man 1.6-Dimethyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 693). — $Ag_2C_7H_6O_4N_4$ (bei 150°). Täfelchen.

```
   NH——————CO
OC<         |
   N(CH3)—C—N(CH3)
          |        >CO
          OC————NH
```

**3.3′-Dimethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5′)], 3.7-Dimethyl-spirodihydantoin** $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Silbersalz des Spirodihydantoins beim Erhitzen mit Methyljodid in Gegenwart von etwas trocknem Silberoxyd im Rohr auf 100° (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* 413, 78, 82). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 297—298° (korr.). Löst sich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von basischem Bleiacetat auf dem Wasserbad 3.8-Dimethyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 693).

```
   N(CH3)—CO
OC<        |
   NH ————C————NH
          |        >CO
          OC—N(CH3)
```

**1.3.1′-Trimethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5′)], 1.3.9-Trimethyl-spirodihydantoin (Hypokaffein)** $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 540)*. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BILTZ, *B.* 44, 293). — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther und Alkohol und Eindampfen der erhaltenen Lösung; an Stelle von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther können auch 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure oder

```
   N(CH3)—CO
OC<        |
   N(CH3)—C—N(CH3)
          |        >CO
          OC———NH
```

1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure angewandt werden (B., *B.* **44**, 283, 291, 292). Beim Schmelzen von 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff (B., DAMM, *A.* **406**, 97). Neben 1.3.1'.3'-Tetramethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')] (s. u.) beim Erhitzen von 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 602) mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 150° (B., *B.* **44**, 297). — Krystallographisches: JOHNSEN, *B.* **44**, 292. F: 185—186° (korr.) (B., D.). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 1.3.1'.3'-Tetramethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')] (B., *B.* **44**, 294).

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.3.7.9-Tetramethyl-spirodihydantoin** („Oxytetramethylharnsäure") $C_9H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 540*). *B.* Aus dem Silbersalz des Hypokaffeins durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BILTZ, *B.* **44**, 294). Beim Schmelzen von 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 605) oder 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid mit N.N'-Dimethyl-harnstoff (BI., *B.* **44**, 296). Neben 1.3.9-Trimethyl-spirodihydantoin (S. 159) beim Erhitzen von 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 150° (BI., *B.* **44**, 297). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1.3.7.9-Tetramethylharnsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (BI., STRUFE, *A.* **413**, 205). Beim Behandeln von 1.9-Dimethyl-spirodihydantoin (S. 159) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BI., HEYN, BERGIUS, *A.* **413**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228° (korr.) (BI., H., BER.), 228° bis 229° (korr.) (BI., STR.; BI.). Unzersetzt destillierbar (BI.). 2,2 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser (BI.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln bei Siedetemperatur, schwer bei Zimmertemperatur; sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Wasser (BI.). — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad 1.3.6.8-Tetramethyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 693) (BI., *B.* **44**, 304).

```
   /N(CH3)—CO
OC<        |
   \N(CH3)—C—N(CH3)\
           |        >CO
          OC—N(CH3)/
```

**1.1'-Dimethyl-3-äthyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.9-Dimethyl-3-äthyl-spirodihydantoin** (Hypoäthyltheobromin) $C_9H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 540*). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther und Alkohol und Eindampfen der erhaltenen Lösung (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 90). — Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, noch schwerer in Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad 1.6-Dimethyl-3-äthyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 694) (B., M., *A.* **414**, 86, 93).

```
   /N(C2H5)—CO
OC<         |
   \N(CH3) — C—N(CH3)\
             |        >CO
            OC —— NH /
```

**1.3.1'-Trimethyl-3'-äthyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.3.9-Trimethyl-7-äthyl-spirodihydantoin** $C_{10}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure in gekühltem Eisessig (BILTZ, BERGIUS, *A.* **414**, 55, 65) oder auf 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (BI., MAX, *A.* **414**, 68, 74); man dampft die erhaltenen Lösungen unter vermindertem Druck ein (BI., BER.; BI., M.). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (BEUTELL, *A.* **414**, 66). F: 99,5° (korr.) (BI., BER.; BI., M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, Eisessig und Benzol; leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther, kaum in Ligroin (BI., BER.).

```
   /N(CH3)—CO
OC<        |
   \N(CH3)—C—N(CH3)\
           |        >CO
          OC—N(C2H5)/
```

**1.1'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.9-Dimethyl-3.7-diäthyl-spirodihydantoin** $C_{11}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäure und Eisessig oder Alkohol, im letzteren Fall unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 82, 83). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäureglykol-dimethyläther in Alkohol und Eindampfen der erhaltenen Lösung (B., M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 120° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Methanol und Alkohol, noch schwerer in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad 1.6-Dimethyl-3.8-diäthyl-allantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 694).

```
   /N(C2H5)—CO
OC<         |
   \N(CH3)— C — N(CH3)\
            |          >CO
           OC—N(C2H5)/
```

## 2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_4$.

**4.5.4'.5'-Tetraoxo-dipyrazolidyliden-(3.3')** $C_6H_4O_4N_4$ =
OC——C═══C——CO
OC·NH·NH HN·NH·CO.

**5.5'-Dioxo-4.4'-dioximino-dipyrazolidyliden-(3.3')** $C_6H_6O_4N_6$ =
HO·N:C——C═══C——C:N·OH
OC·NH·NH HN·NH·CO. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 401.

## 3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

1. **3-Methyl-4-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-pyrazolon-(5), 5-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-barbitursäure** $C_8H_6O_4N_4$, Formel I.

I. $OC<\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}>C:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$

II. $OC<\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}>C:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

**1-Phenyl-3-methyl-4-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-pyrazolon-(5), 5-[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-barbitursäure** $C_{14}H_{10}O_4N_4$, Formel II (*S. 542*). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Oxalsäure (Pellizzari, Cantoni, *G.* **41** I, 29).

2. **Bis-[2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-methan(?)** bezw. **Bis-[2.6-dioxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-methan(?)** $C_{11}H_{12}O_4N_4$ =
$CH_2\left(C<\substack{C(CH_3)\cdot NH\\CO\text{——}NH}>CO\right)_2$ (?) bezw. $CH_2\left(C<\substack{C(CH_3)\cdot N\\C(OH)=N}>C\cdot OH\right)_2$ (?) bezw. weitere desmotrope Formen, **5.5'-Methylen-bis-[4-methyl-uracil](?)**. *B.* Aus 4-Methyl-5-oxymethyl-uracil beim Erhitzen mit 4-Methyl-uracil und konz. Salzsäure, ferner neben 4.5-Dimethyl-uracil bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Behrend, Kircher, *A.* **385**, 300, 302). — Mikroskopische Krystalle (aus 5%iger Natronlauge + Salzsäure). Zersetzt sich bei 302—307°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in Natronlauge. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung N-Acetyl-harnstoff, Oxalsäure und Essigsäure.

## 4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_4$.

**2.4.6.8-Tetraoxo-1.2.3.4.5.6.7.8.9.10-dekahydro-1.3.5.7-tetraaza-anthracen, Dilactam der 2.5-Diureido-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure** $C_{10}H_8O_4N_4$, Formel III.

III. OC—NH—C—CH₂—C—CO—NH / HN—CO—C—CH₂—C—NH—CO

IV. NC·N:C—NH—C—CH₂—C—CO—NH / HN—CO—C—CH₂—C—NH—C:N·CN

**4.8-Dioxo-2.6-bis-cyanimino-1.2.3.4.5.6.7.8.9.10-dekahydro-1.3.5.7-tetraaza-anthracen** $C_{12}H_8O_2N_8$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Tl. Succinylobernsteinsäureester und 1 Tl. Dicyandiamid bei allmählichem Erwärmen in verd. Natronlauge bis zum beginnenden Sieden (Dox, *Am. Soc.* **39**, 1011). — Blaßgelber Niederschlag. Färbt sich bei 320° dunkel, ohne zu schmelzen. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

## 5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_4$.

**Anthratrichinon-(1.2; 5.6; 9.10)-bis-diazid-(1.5)** $C_{14}H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. Bis-anhydro-[2.6-dioxy-anthrachinon-bis-diazohydroxyd-(1.5)], Ergw. Bd. XV/XVI, S. 368.

N═N, CO, CO, :O, O:, N═N

## 6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4N_4$.

**α.α.β.β-Tetrakis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan** $C_{34}H_{42}O_4N_4$ = $\left[\left(\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C & \text{——} & \end{matrix}\right)_2 CH-\right]_2$. *B.* Bei 2—3 Minuten langem Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 284) mit Glyoxal in alkoh. Lösung in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (H. Fischer, Eismayer, *B.* **47**, 2021, 2026; vgl. F., *B.* **47**, 3272, 3274; F., Schubert, *B.* **56** [1923], 2379; Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 391). — Nicht in reinem Zustand erhalten. Farblose Prismen. Färbt sich von 210° an dunkel und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 225° (F., Ei.; F.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) + Eisessig auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_{17}H_{22}O_2N_2$ (s. u.) (F.). Bei ca. 2 Minuten langem Kochen mit Eisessig und Natriumacetat erhält man eine Verbindung $C_{34}H_{40}O_4N_4$ (s. u.) (F.).

Verbindung $C_{17}H_{22}O_2N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Essigsäure). F: 296—297° (H. Fischer, *B.* **47**, 3277). Gibt beim Erhitzen mit Kaliummethylat auf 220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol.

Verbindung $C_{34}H_{40}O_4N_4$. *B.* s. o. — Prismen (aus Eisessig + Äther). F: 268° (H. Fischer, *B.* **47**, 3275). Ist lichtempfindlich und sehr hygroskopisch. — Liefert beim Behandeln mit Eisessig + Salzsäure eine bei 185° schmelzende Verbindung. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig die Verbindung $C_{17}H_{22}O_2N_2$ (s. o.).

## 7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_4N_4$.

**Tetraoxo-Verbindungen** $C_{30}H_{16}O_4N_4$.

1. ***6.7;6'.7'-Diphthalyl-1.2.4.1'-tetrahydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]*** $C_{30}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diamino-anthrachinon mit 4%iger Glyoxylsäure-Lösung in Eisessig (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647). — Schwarzes Pulver. Färbt aus rötlichbrauner Küpe Baumwolle schwarz.

2. ***7.8;7'.8'-Diphthalyl-1.2.4.1'-tetrahydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]*** $C_{30}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit 4%iger Glyoxylsäure-Lösung in Eisessig, alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure, Essigester oder konz. Ameisensäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647). — Blauschwarzes Pulver (aus Chinolin). Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird weder durch Borsäure noch durch Formaldehyd verändert. Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (60% $SO_3$) ist violett. Bildet mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine braunrote Küpe und färbt Baumwolle blauschwarz.

# E. Hexaoxo-Verbindungen.

## 1. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_6N_4$.

1. **2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(5.5'), Dibarbituryl, Hydurilsäure** $C_8H_6O_6N_4$ = $OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 544)*. *B.* Beim Erhitzen von Dialursäure auf etwa 190—200° (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1302). Bei der Oxydation von Barbitursäure mit $^1/_2$ Mol Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei 100° (B., Heyn). Beim Erhitzen von 2.2'-Dithio-hydurilsäure (S. 164) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Roeder, *B.* **46**, 2563). Beim Behandeln von fester Dehydrohydurilsäure (S. 165) mit Kaliumjodid-Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (B.,

Heyn). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar und zersetzt dieses mit Salzsäure (Baeyer, *A.* **127**, 14) oder man kocht die rohe Hydurilsäure mit Brom und Alkohol und reduziert die erhaltene 5'-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure (S. 180) mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Hydurilsäure (B., Heyn). — Beginnt bei 300° sich zu zersetzen, färbt sich bei 320° dunkelbraun und verkohlt bei 330° (B., Hamburger, *B.* **49**, 657). 1,6 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser (B., Ham.). Unlöslich oder kaum löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., Ham.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung eine amorphe, glasige Verbindung (5-Oxy-hydurilsäure?) (B., Heyn). Gibt bei der Einw. von Chlor in eisgekühltem Alkohol 5.5'-Dichlor-hydurilsäure (B., Ham.). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol und überschüssigem Brom erhält man 5'-Brom-5-methoxy-hydurilsäure bezw. 5'-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure (S. 180) (B., Heyn, Ham., *B.* **49**, 662, 664).

**1.1'-Dimethyl-hydurilsäure** $C_{10}H_{10}O_6N_4$ = $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO—N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von symm. Dimethylalloxantin auf 150° (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1312). Beim Aufkochen von 1.1'-Dimethyl-dehydrohydurilsäure (S. 165) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (B., H.). Zur Reinigung erhitzt man die rohe Säure mit Brom und Methanol auf dem Wasserbad und reduziert die erhaltene 1.1'-Dimethyl-5'-brom-5-methoxy-hydurilsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure (B., H.). — Tafeln (aus Wasser). Bräunt sich von 270° an und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 306—308° (korr.). In 100 Tln. siedendem Wasser lösen sich ca. 1,4 Tle. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure 1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-hydurilsäure (s. u.). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure. — Gibt mit etwas Eisenchlorid in Wasser eine grüne Färbung.

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure, Desoxyamalinsäure** $C_{12}H_{14}O_6N_4$ = $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 545)*. *B.* Beim Behandeln von 1.1'-Dimethyl-hydurilsäure mit Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1313). — Oktaeder oder Prismen (aus Eisessig). Leicht löslich in Eisessig, Methanol, Aceton, Benzol und Chloroform, kaum löslich in Wasser (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 660). — Liefert beim Kochen mit Chlor in Chloroform 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dichlor-hydurilsäure (B., Ham.). Beim Kochen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Wasser erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure (B., Heyn, Hamburger, *B.* **49**, 667). Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Brom in wäßr. Suspension in 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure und Dimethylalloxan(?) (B., Heyn, Ham.). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol und überschüssigem Brom erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5'-brom-5-methoxy-hydurilsäure bezw. 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5'-brom-5-äthoxy-hydurilsäure (B., Heyn, Ham.). — $(NH_4)_2C_{12}H_{12}O_6N_4 + H_2O$. Prismen. F: 272° (korr.) (B., *A.* **404**, 189).

**5.5'-Dichlor-hydurilsäure** $C_8H_4O_6N_4Cl_2$ = $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}{>}CCl\cdot ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 546)*. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Hydurilsäure in eisgekühltem Alkohol (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 658) sowie auf Dehydrohydurilsäure in Alkohol oder auf 5-Methoxy-hydurilsäure in Wasser (B., Heyn, *B.* **52**, 1305, 1307). — Prismen (aus verd. Alkohol), die bei 220° gelb, bei 260° braun werden und bei 310° verkohlen (B., Ham.). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, kaum löslich in Wasser und Äther (B., Ham.). — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure sowie beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser Hydurilsäure.

**1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-hydurilsäure** $C_{10}H_8O_6N_4Cl_2$ = $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{N(CH_3)\cdot CO}{>}CCl\cdot ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in ein Gemisch aus 1.1'-Dimethyl-hydurilsäure und konz. Salzsäure (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1316). — Rhomben. Färbt sich von 270° an gelb und zersetzt sich unter Schäumen bei 300—305° (korr.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Natronlauge und ist daraus durch Salzsäure fällbar.

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dichlor-hydurilsäure** $C_{12}H_{12}O_6N_4Cl_2$ = $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}{>}CCl\cdot ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure in Chloroform (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 660) oder in ein Gemisch aus 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und Alkohol (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1310). — Krystalle (aus Eisessig). Krystallographisches: Beutell, *B.* **49**, 660. Schmilzt bei 266° (korr.) (Biltz, Ham.), 265—266° (korr.) (Biltz, Heyn) unter schwacher Zersetzung. Sublimierbar (Biltz, Ham.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und

Essigester, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Wasser, Methanol, Alkohol und Äther (BILTZ, HAM.). Besitzt keine sauren Eigenschaften (BILTZ, HAM.). — Wird durch kalte Kalilauge nicht verändert; zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge unter Entwicklung von Methylamin (BILTZ, HAM.). Liefert beim Aufkochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure (BILTZ, HAM.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (BILTZ, HAM.).

**5.5'-Dibrom-hydurilsäure** $C_8H_4O_6N_4Br_2 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>CBr\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dehydrohydurilsäure und Brom in Gegenwart von Wasser (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1308). — Prismen. Gibt von etwa 110° an Brom ab und schäumt gegen 160° (korr.) auf. Sehr schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf 120° unter vermindertem Druck in Dehydrohydurilsäure über. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Liefert mit Alkoholen 5'-Brom-5-alkoxy-hydurilsäuren (S. 180).

**1.1'-Dimethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure** $C_{10}H_8O_6N_4Br_2 = OC<\begin{smallmatrix}NH\text{——}CO\\N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}>CBr\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CO\text{——}NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufkochen eines Gemisches aus 1.1'-Dimethyl-dehydrohydurilsäure und Brom mit Wasser (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1315). — Nicht rein erhalten. Krystalle. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich von 80° an unter Abspaltung von Brom. Liefert beim Kochen mit Alkohol 1.1'-Dimethyl-5'-brom-5-äthoxy-hydurilsäure.

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure** $C_{12}H_{12}O_6N_4Br_2 = OC<\begin{smallmatrix}N(CH_3)\cdot CO\\N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}>CBr\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Wasser (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 667). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). Schwer und anscheinend nicht unzersetzt löslich in siedendem Wasser. — Zersetzt sich oberhalb 120° unter teilweiser Abgabe von Brom und liefert beim Erhitzen auf 140—180° 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydro-hydurilsäure. Beim Aufkochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure. Gibt beim Lösen in siedendem wasserfreiem Alkohol 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5'-brom-5-äthoxy-hydurilsäure. Liefert beim Erhitzen mit Aceton 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure und Bromaceton.

**2.2'-Dithio-hydurilsäure** $C_8H_6O_4N_4S_2 = SC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung (ROEDER, *B.* **46**, 2562). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser auf Zusatz von Kochsalz und konz. Salzsäure). Wird beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis 250° nicht verändert. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Hydurilsäure. — Die wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung.

**2. α.β-Bis-[2.4.6-trioxo-5-äthyl-hexahydropyrimidyl-(5)]-äthan, 5.5'-Äthylen-bis-[5-äthyl-barbitursäure]** $C_{14}H_{18}O_6N_4 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}C_2H_5\ \ C_2H_5\\CH_2\text{—}CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Octan-tetracarbonsäure-(3.3.6.6)-tetraäthylester mit überschüssigem Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 100—110° (WOLFF, D. R. P. 233968; *C.* **1911** I, 1567; *Frdl.* **10**, 1155). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. Leicht löslich in Alkalilauge. — Narkotische Wirkung: W.

**3. α.β-Bis-[2.4.6-trioxo-5-propyl-hexahydropyrimidyl-(5)]-äthan, 5.5'-Äthylen-bis-[5-propyl-barbitursäure]** $C_{16}H_{22}O_6N_4 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C_2H_5\ \ C_2H_5\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Decan-tetracarbonsäure-(4.4.7.7)-tetraäthylester mit überschüssigem Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 100—110° (WOLFF, D. R. P. 233968; *C.* **1911** I, 1567; *Frdl.* **10**, 1155; REMFRY, *Soc.* **99**, 623). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300° (W.; R.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther; leicht löslich in Alkalilauge (W.). — Narkotische Wirkung: W.

## 2. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6N_4$.

**2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxo-dodekahydrodipyrimidyliden-(5.5'), Dehydrohydurilsäure** $C_8H_4O_6N_4 = OC{<}\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}{>}C{:}C{<}\substack{CO\cdot NH\\CO\cdot NH}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methoxy-hydurilsäure auf 190—200° oder von 5.5'-Dibrom-hydurilsäure auf 120° unter vermindertem Druck (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1306, 1308). — Pulver. Beginnt bei etwa 230° sich zu zersetzen und schäumt gegen 250° (korr.) unter Bräunung auf. — Löst sich beim Schütteln mit Wasser langsam auf; beim Eindunsten der wäßr. Lösung im Vakuum-Exsiccator erhält man eine glasige Masse (5-Oxy-hydurilsäure?), deren wäßr. Lösung mit wenig Eisenchlorid eine tiefbraunrote Färbung gibt. Beim Behandeln einer Lösung von Dehydrohydurilsäure in siedendem Wasser mit frischem Silberoxyd erhält man anscheinend ein Gemisch aus gleichen Teilen Mono- und Disilbersalz der 5-Oxy-hydurilsäure(?), das beim Zerlegen mit Salzsäure und Eindampfen des Filtrats einen in Wasser sehr leicht löslichen Rückstand hinterläßt; die wäßr. Lösung dieses Rückstands gibt mit wenig Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung. Feste Dehydrohydurilsäure (nicht aber ihre wäßr. Lösung) liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure Hydurilsäure. Gibt bei der Einw. von Chlor in Alkohol 5.5'-Dichlor-hydurilsäure. Beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Wasser erhält man 5.5'-Dibrom-hydurilsäure. Beim Lösen in stark verdünntem Ammoniak entsteht 5-Amino-hydurilsäure. Löst sich in siedendem Methanol unter Bildung von 5-Methoxy-hydurilsäure. Beim Eintragen von Dehydrohydurilsäure in eine Lösung von Harnstoff in Wasser und Ansäuern der entstandenen roten Lösung mit Salzsäure erhält man eine bei ca. 140° (Zers.) schmelzende Verbindung [in Wasser leicht löslich, sonst schwer löslich].

**1.1'-Dimethyl-dehydrohydurilsäure** $C_{10}H_8O_6N_4 = OC{<}\substack{NH\text{——}CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}C{:}C{<}\substack{CO\text{——}NH\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Dimethyl-5-methoxy-hydurilsäure unter vermindertem Druck auf 150° (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1315). — Wurde in nicht reinem Zustand als amorphe Masse erhalten. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure 1.1'-Dimethyl-hydurilsäure. Liefert beim Aufkochen mit Bromwasser 1.1'-Dimethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure.

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure** $C_{12}H_{12}O_6N_4 = OC{<}\substack{N(CH_3)\cdot CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}C{:}C{<}\substack{CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure auf 140—180° oder von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure auf 190° (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 668). — F: 284° (korr.; Zers.) (B., HEYN, HAM.). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., HEYN, HAM.). — Löst sich langsam und anscheinend nicht unzersetzt in siedendem Wasser (B., HEYN, HAM.). Zersetzt sich in siedendem Eisessig unter Rotfärbung (B., HEYN, HAM.). — Gibt beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure (B., HEYN, HAM.). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und Alkohol erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dichlor-hydurilsäure (B., HEYN, *B.* **52**, 1310). Liefert beim Kochen mit Brom in Chloroform 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure (B., HEYN, HAM.). Löst sich in siedendem Methanol oder Alkohol unter Bildung von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure bezw. 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-äthoxy-hydurilsäure (B., HEYN, HAM.). Beim Eintragen von konz. Ammoniak in ein Gemisch aus 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und Wasser und Ansäuern der entstandenen roten Lösung mit Salzsäure erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-amino-hydurilsäure (B., HEYN, HAM.). Reagiert analog mit Methylamin; beim Behandeln mit Anilin in Chloroform entsteht das Anilinsalz der 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-anilino-hydurilsäure (B., HEYN, HAM.). Gibt mit Pyridin in Chloroform eine Anlagerungsverbindung vom Schmelzpunkt ca. 116° (B., HEYN, HAM.).

# F. Oktaoxo-Verbindungen.

**„2.7-Diphthalyldiaminophenanthrenchinon"** $C_{44}H_{24}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.7-Diamino-phenanthrenchinon mit Phthalylchlorid in Nitrobenzol (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 627). — Ziegelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 295°. Löst sich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung; Baumwolle wird aus dieser Lösung nicht gefärbt.

CO·CO
·CO·NH· ·NH·CO·
·CO·NH· ·NH·CO·
CO·CO

# G. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

#### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. ***8-Oxy-2-oxo-2.3-dihydro-purin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.8-Dioxo-tetrahydropurin, S. 141.

```
    N=CH                 N=CH                     N=CH
I.  OC  C—NH        II.  OC  C—NH          III.  HO·C  C—NH
    |   ||   >C·OH       |   ||   >C·S·CH3       ||    ||   >C·S·CH3
    HN—C——N              HN—C——N                  N—C——N
```

**8-Methylmercapto-2-oxo-dihydropurin** bezw. **2-Oxy-8-methylmercapto-purin** $C_6H_6ON_4S$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung von 2-Oxo-8-thion-tetrahydropurin in alkoh. Lösung (JOHNS, *J. biol. Chem.* **21**, 322). — Prismen. Zersetzt sich oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° Methylmercaptan und 2-Oxo-8-methylimino-tetrahydropurin.

2. ***2-Oxy-6-oxo-1.6-dihydro-purin (Xanthin)*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropurin, S. 131.

```
     HN—CO                              HN—CO                                N=C·OH
IV.  HO·C  C—NH      V.  HO2C·CH2·S·C  C—NH      VI.  HO2C·CH2·S·C  C—NH
     ||    ||   >CH                 ||    ||   >CH                 ||    ||   >CH
     N—C——N                         N—C——N                         N—C——N
```

**2-Carboxymethylmercapto-6-oxo-dihydropurin** bezw. **6-Oxy-2-carboxymethylmercapto-purin** $C_7H_6O_3N_4S$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Mercapto-hypoxanthin-S-essigsäure**. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäure auf 2-Thio-xanthin in Wasser (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* **14**, 304). — Zersetzt sich bei ca. 240°. Unlöslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak oder verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit $20^0/_0$iger Salzsäure Xanthin.

#### 2. 8-Oxy-2-oxo-6-methyl-2.3-dihydro-purin $C_6H_6O_2N_4$, Formel VII.

**9-Äthyl-8-carboxymethylmercapto-2-oxo-6-methyl-dihydropurin** bezw. **9-Äthyl-2-oxy-8-carboxymethylmercapto-6-methyl-purin** $C_{10}H_{12}O_3N_4S$, Formel VIII bezw. IX, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 9-Äthyl-2-oxo-8-thion-

```
N=C·CH3             N=C·CH3                              N=C·CH3
OC  C—NH            OC  C————N                           HO·C  C————N
|   ||   >C·OH      |   ||        >C·S·CH2·CO2H          ||    ||        >C·S·CH2·CO2H
HN—C——N             HN—C—N(C2H5)                          N—C—N(C2H5)
  VII.                    VIII.                                 IX.
```

6-methyl-tetrahydropurin mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 520). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 270°. Leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in kaltem Wasser, heißem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Benzol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 9-Äthyl-2.8-dioxo-6-methyl-tetrahydropurin.

# 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_4$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_4O_3N_4$.

1. ***2.8-Dioxy-6-oxo-1.6-dihydro-purin, 2.8-Dioxy-hypoxanthin (Harnsäure)*** $C_5H_4O_3N_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 151.

```
  HN—CO                         HN—CO                              HN—CO
HO·C  C—NH\                HO2C·CH2·S·C  C—NH\                     OC  C—NH\                       (?)
  N—C——N//C·OH                  N—C——N//C·S·CH2·CO2H               HN—C——N//C·S·CH2·CO2H
     I.                              II.                                III.
```

**2.8-Bis-carboxymethylmercapto-6-oxo-dihydropurin, 2.8-Bis-carboxymethylmercapto-hypoxanthin (6-Oxy-2.8-bis-carboxymethylmercapto-purin)** $C_9H_8O_5N_4S_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäure auf 6-Oxo-2.8-dithion-hexahydropurin (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* **14**, 306). — Zersetzt sich bei ca. 240°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure eine schwer lösliche (nicht näher beschriebene) Verbindung $C_7H_6O_4N_4S$ (8-Carboxymethylmercapto-2.6-dioxo-tetrahydropurin?, Formel III).

2. ***8-Oxy-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 8-Oxy-xanthin (Harnsäure)*** $C_5H_4O_3N_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 151.

```
      HN—CO                              CH3·N—CO
IV.   OC  C—NH\                V.        OC  C—N(CH3)\
      HN—C——N//C·OH                      CH3·N—C————N//C·O·C2H5
```

**1.3.7-Trimethyl-8-äthoxy-xanthin, 8-Äthoxy-kaffein** $C_{10}H_{14}O_3N_4$, Formel V *(S. 549)*. F: 139—140° (korr.) (BILTZ, BERGIUS, *A.* **414**, 57).

**8-Phenoxy-kaffein** $C_{14}H_{14}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_5)$ *(S. 549)*. *B.* Aus 8-Chlor-kaffein und Phenol in Gegenwart von Kalilauge beim Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 120° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 134; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus verd. Alkohol). — Bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Äther oder Xylol im Rohr auf 160° unverändert. Beim Kochen mit Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° erfolgt Spaltung in Phenol und 1.3.7-Trimethyl-harnsäure.

**8-o-Tolyloxy-kaffein** $C_{15}H_{16}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit o-Kresol und Kalilauge im Rohr auf 150° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 136; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

**8-m-Tolyloxy-kaffein** $C_{15}H_{16}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 136; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145°.

**8-p-Tolyloxy-kaffein** $C_{15}H_{16}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$. *B.* Analog 8-o-Tolyloxy-kaffein (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 137; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—139°.

**8-Carvacroxy-kaffein** $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Carvacrol, Kalilauge und Xylol im Rohr auf 170° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 138; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—146°.

**8-Thymoxy-kaffein** $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_8H_9O_2N_4[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Thymol, Kalilauge und Xylol im geschlossenen Gefäß auf 155° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 135; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Alkohol), Warzen (aus Ligroin). F: 130—132°. Sehr schwer löslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure. — Bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Äther oder Xylol im Rohr auf 160° unverändert. Beim Kochen mit Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° erfolgt Spaltung in Thymol und 1.3.7-Trimethyl-harnsäure.

**8-[2-Oxy-phenoxy]-kaffein** $C_{14}H_{14}O_4N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot OH)$. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Brenzcatechin und Natronlauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 138; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 215°. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-[2-Methoxy-phenoxy]-kaffein** $C_{15}H_{16}O_4N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Guajacol und Kalilauge im Rohr auf 140° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 135; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus absol. Alkohol) von schwach bitterem Geschmack. F: 151—152°.

**8-[2-Acetoxy-phenoxy]-kaffein** $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 8-[2-Oxy-phenoxy]-kaffein mit Acetanhydrid (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 139; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Benzol). F: 186—187°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

**O.O′-o-Phenylen-bis-[8-oxy-kaffein]** $C_{22}H_{22}O_6N_8 = (C_8H_9O_2N_4)O\cdot C_6H_4\cdot O(C_8H_9O_2N_4)$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 8-Chlor-kaffein mit 1 Mol Brenzcatechin oder 2 Mol 8-[2-Oxy-phenoxy]-kaffein in Gegenwart von Kalilauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 140; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Chloroform). F: 280—281°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-[3-Oxy-phenoxy]-kaffein** $C_{14}H_{14}O_4N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot OH)$. *B.* Neben O.O′-m-Phenylen-bis-[8-oxy-kaffein] (s. u.) beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Resorcin und Natronlauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 141; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Benzol). F: 197—198°. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-[3-Acetoxy-phenoxy]-kaffein** $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 8-[3-Oxy-phenoxy]-kaffein mit Acetanhydrid (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 141; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Unlöslich in Natronlauge.

**O.O′-m-Phenylen-bis-[8-oxy-kaffein]** $C_{22}H_{22}O_6N_8 = (C_8H_9O_2N_4)O\cdot C_6H_4\cdot O(C_8H_9O_2N_4)$. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Resorcin und Kalilauge oder mit 8-[3-Oxy-phenoxy]-kaffein (s. o.) und Kalilauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 141, 142; *C.* **1913** II, 2036). — Krystalle (aus Xylol + Ligroin). F: 288—289°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-[4-Oxy-phenoxy]-kaffein** $C_{14}H_{14}O_4N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot OH)$. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Hydrochinon und Natronlauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 142; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 206—207°. Löslich in siedendem Wasser; löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-[4-Acetoxy-phenoxy]-kaffein** $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 8-[4-Oxy-phenoxy]-kaffein mit Acetanhydrid (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 143; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus Benzol). F: 210—211°. Unlöslich in Natronlauge.

**O.O′-p-Phenylen-bis-[8-oxy-kaffein]** $C_{22}H_{22}O_6N_8 = (C_8H_9O_2N_4)O\cdot C_6H_4\cdot O(C_8H_9O_2N_4)$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinon oder 8-[4-Oxy-phenoxy]-kaffein (s. o.) mit 8-Chlor-kaffein und Kalilauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 143; *C.* **1913** II, 2037). — Nadeln (aus Eisessig). F: 285°. Unlöslich in heißem Wasser; unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**8-Eugenoxy-kaffein** $C_{18}H_{20}O_4N_4 = C_8H_9O_2N_4[O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2]$. *B.* Beim Erhitzen von Eugenol mit 8-Chlor-kaffein, Kalilauge und Xylol im Rohr auf 140° (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 137; *C.* **1913** II, 2036). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 119—120°.

**8-[4-Carboxy-phenoxy]-kaffein** $C_{15}H_{14}O_5N_4 = C_8H_9O_2N_4(O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit 8-Chlor-kaffein und Kalilauge (BAUMANN, *Arb. a. d. Pharm. Inst. Univ. Berlin* **10**, 144; *C.* **1913** II, 2037). — Nadeln (aus Wasser). F: 243—244°. Löslich in verd. Soda-Lösung. Schmeckt schwach bitter.

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-8-methoxy-xanthin, 1-Äthyl-8-methoxy-theobromin** $C_{10}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Äthyl-8-chlor-theobromin beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 71). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—165° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen für sich auf ca. 170° 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure.

```
C2H5·N—CO
     |    |
    OC    C—N(CH3)\
     |    ||        C·O·CH3
 CH3·N—C————————N//
```

**3.7-Dimethyl-1-äthyl-8-äthoxy-xanthin, 1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin** $C_{11}H_{16}O_3N_4 = C_9H_{11}O_2N_4(O\cdot C_2H_5)$ (*S.* 549). *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-8-chlor-theobromin mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 79). — Nadeln (aus Wasser). F: 153—154° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen für sich im Rohr auf 230° 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäure.

3. ***2-Oxy-6.8-dioxo-1.6.8.9-tetrahydro-purin (Harnsäure)*** $C_5H_4O_3N_4$. Formel I, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 151.

```
      HN—CO                        HN—CO
      |   |                        |   |
I. HO·C   C—NH\          II. CH3·S·C   C—NH\
      ‖   ‖    >CO                 ‖   ‖    >CO
      N—C—NH/                      N—C—NH/
```

**2-Methylmercapto-6.8-dioxo-tetrahydropurin (6.8-Dioxy-2-methylmercapto-purin)** $C_6H_6O_2N_4S$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin mit Harnstoff auf 165—180° (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* 14, 386). — Körniger Niederschlag. Zersetzt sich noch nicht bei 320°. Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Harnsäure.

**2-Carboxymethylmercapto-6.8-dioxo-tetrahydropurin (6.8-Dioxy-2-carboxymethylmercapto-purin)** $C_7H_6O_4N_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S(C_5H_3O_2N_4)$. *B.* Beim Kochen von 6.8-Dioxo-2-thion-hexahydropurin mit Chloressigsäure in Wasser (Johns, Hogan, *J. biol. Chem.* 14, 302). — Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 225°. Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser; unlöslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure Harnsäure. — $NH_4C_7H_5O_4N_4S$.

```
        HN—CO
        |   |
  CH3·S·C   C—NH\
        ‖   ‖    >C:NH
        N—C—NH/
```

**2-Methylmercapto-6-oxo-8-imino-tetrahydropurin (6-Oxy-2-methylmercapto-8-amino-purin)** $C_6H_7ON_5S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin mit Guanidiniumrhodanid auf 180° (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* 14, 387). — Pulver. Zersetzt sich noch nicht bei 320°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in ca. 300 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Harnsäure.

```
    CH3·N—CO
        |   |
  CH3·S·C   C—NH\
        ‖   ‖    >CO
        N—C—NH/
```

**1-Methyl-2-methylmercapto-6.8-dioxo-tetrahydropurin** $C_7H_8O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin mit Harnstoff auf 160—170° (Johns, Hendrix, *J. biol. Chem.* 20, 159). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

```
        HN—CO
        |   |
  CH3·S·C   C—NH\
        ‖   ‖    >CS
        N—C—NH/
```

**2-Methylmercapto-6-oxo-8-thion-tetrahydropurin (6-Oxy-8-mercapto-2-methylmercapto-purin)** $C_6H_6ON_4S_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin und Thiophosgen in wäßr. Lösung (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* 15, 521). — Zersetzt sich bei ca. 275°. Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_4$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_3N_4$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Salicylal-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{15}H_{16}O_3N_4$ =

```
CH3·C——CH·CH(C6H4·OH)·HC——C·CH3
    ‖    |             |    ‖        bezw. desmotrope Formen.
    N·NH·CO            OC·NH·N
```

**[2-Oxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-imino-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Salicylal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid]** $C_{27}H_{26}ON_6$ =

```
CH3·C————CH·CH(C6H4·OH)·HC————C·CH3
    ‖         |            |         ‖     bezw. desmotrope Formen. B.
    N·N(C6H5)·C:NH         HN:C·N(C6H5)·N
```

Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (Michaelis, Schäfer, *A.* 397, 148). — Gelbe Nadeln. F: 120°.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[4-Oxy-benzal]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{15}H_{16}O_3N_4$ =

```
CH3·C——CH·CH(C6H4·OH)·HC——C·CH3
    ‖    |             |    ‖        bezw. desmotrope Formen.
    N·NH·CO            OC·NH·N
```

**[4-Methoxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-imino-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Anisal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid]** $C_{28}H_{28}ON_6$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}NH$ $\quad HN{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 148). — Nadeln. F: 219°. Die Lösungen in Äther, Chloroform und Eisessig fluorescieren violett.

# 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4N_4$.

**4-Oxy-2.6.8-trioxo-oktahydropurin, 4-Oxy-dihydroharnsäure** $C_5H_6O_4N_4$, Formel I.

**3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure** $C_7H_{10}O_4N_4$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure mit Jodwasserstoff in Eisessig (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 56). — Rhombenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 220° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 56). Leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther (B., D., *A.* **406**, 56). Leicht löslich in Natronlauge; fällt aus der Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser unver-

```
    HN—CO                     HN—CO                         HN—CO
I.  OC  CH——NH\          II.  OC  CH—N(CH3)\         III.  OC  CH——N(CH3)\
              >CO                           >CO                          >CO
    HN—C(OH)—NH/           CH3·N—C(OH)—NH/              CH3·N—C(OH)—N(CH3)/
```

ändert wieder aus (B., D., *A.* **406**, 56). — Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure in Wasser entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol; beim Behandeln mit Chlor in Alkohol erhält man 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther; bei der Einw. von Chlor in Eisessig entsteht 3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure (B., D., *A.* **406**, 57). Beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 1-Methyl-hydantoin (B., D., *A.* **406**, 58). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge 3.7.9-Trimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure (B., D., *A.* **413**, 195). — $NH_4C_7H_9O_4N_4$. Nadeln. F: 174—175° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 58). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

**3.7.9-Trimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure** $C_8H_{12}O_4N_4$, Formel III. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure in Natronlauge mit Dimethylsulfat (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 196). — Krystalle (aus Wasser). F: 196—197° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung entsteht 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol; beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung erhält man 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther.

**3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure** $C_7H_9O_4N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-harnsäure in Eisessig und wenig Wasser (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 54). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure in Eisessig mit Chlor (B., D., *A.* **406**, 57). — Prismen mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Beginnt unterhalb 100° zu sintern, wird unter Abspaltung von Eisessig wieder fest und schmilzt dann bei 180° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol und Äther. — Liefert beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung, mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure. Geht beim Stehenlassen in Wasser in 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol, beim Stehenlassen in Alkohol in 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther über.

```
    HN—CO
    OC  CCl—N(CH3)\
                   >CO
  CH3·N—C(OH)—NH/
```

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

**5-Oxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_5H_4O_4N_4$, Formel IV.

```
     HN—CO                          CH3·N—CO
IV.  OC  C(OH)—NH\             V.   OC  C(O·CH3)—NH\
                  >CO                               >CO
     HN—C=======N/                CH3·N—C=========N/
```

**1.3-Dimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_8H_{10}O_4N_4$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther unter vermindertem Druck auf ca. 160° (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 165).

— Blättchen (aus Alkohol). F: 207° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Eisessig, Essigester und Acetanhydrid, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther zurück.

**3.7-Dimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben von 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure mit Methanol und Pyridin unter Kühlung (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 41). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206° (korr.).

```
HN—CO
OC  C(O·CH3)—N(CH3)
                    >CO
CH3·N—C=============N
```

**1.3-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_9H_{12}O_4N_4 = C_7H_7O_3N_4(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Verreiben von 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure mit Alkohol und Pyridin (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 166). Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther unter vermindertem Druck auf 150° (B., ST.). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 195° (korr.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in der Kälte 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther.

**3.7-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_9H_{12}O_4N_4 = C_7H_7O_3N_4(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-4.5-dichlor-dihydroharnsäure oder 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Behandeln mit Alkohol und Pyridin unter Kühlung (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 39, 53). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, unlöslich in Äther und Aceton. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure unter Bildung von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid.

**1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_9H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Methanol beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur (BILTZ, *B.* **43**, 3560). Bei kurzem Kochen von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther in Eisessig (B., *B.* **43**, 3558). — Säulen (aus Alkohol). F: 205° (B., *B.* **43**, 3559). Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin (B., *B.* **43**, 3559). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (B., *B.* **43**, 3559). Beim Kochen der wäßr. Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Kohlendioxyd (B., *B.* **43**, 3559). Beim Einkochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in absol. Alkohol entsteht Hypokaffein (B., *B.* **44**, 292). Liefert beim Stehenlassen in methylalkoholischer Salzsäure 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (B., *B.* **43**, 3559).

```
CH3·N—CO
OC  C(O·CH3)·N(CH3)
                    >CO
CH3·N—C============N
```

**1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure** $C_{10}H_{14}O_4N_4 = C_8H_9O_3N_4(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und absol. Alkohol beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur (B., *B.* **43**, 3560). Beim Kochen einer Lösung von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther in Eisessig (B., *B.* **43**, 3557). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 174—176°. Sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser. 100 g siedender Alkohol lösen ca. 8 g Substanz. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 1.3.7-Trimethyl-harnsäure. Beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure erhält man 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther.

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

**2.2′-Dioxy-4.4′-dioxo-tetrahydrodipyrimidyl-(5.5′) (2.4.2′.4′-Tetraoxy-dipyrimidyl-(5.5′))** $C_8H_6O_4N_4 = HO\cdot C{<}{NH\cdot CO \atop N—CH}{>}C—C{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot OH$.

**2.2′-Bis-äthylmercapto-4.4′-dioxo-tetrahydrodipyrimidyl-(5.5′) (4.4′-Dioxy-2.2′-bis-äthylmercapto-dipyrimidyl-(5.5′))** $C_{12}H_{14}O_2N_4S_2 =$ $C_2H_5\cdot S\cdot C{<}{NH\cdot CO \atop N—CH}{>}C—C{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge durch Kondensation von 1 Mol Bernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther und Behandeln der entstandenen Dinatriumverbindung des α.α′-Diformyl-bernsteinsäure-diäthylesters mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in verd. Kalilauge (JOHNSON, PECK, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 761). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Essigsäure.

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**4.5-Dioxy-2.6.8-trioxo-oktahydropurin, 4.5-Dioxy-dihydroharnsäure, Harnsäureglykol** (Alluransäure) $C_5H_6O_5N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 553)*. *B.* Beim Stehenlassen einer wiederholt mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisierten wäßrigen Lösung von Alloxan und Harnstoff (BEHREND, ZIEGER, *A.* **410**, 342). Bei der Einw. von Brom und Wasser auf Harnsäure bei 0° (BILTZ, HEYN, *B.* **47**, 460). — *Darst.* Durch Stehenlassen einer Lösung von Alloxan und Harnstoff in Wasser in Gegenwart von Brom (BI., H., *B.* **47**, 460). — Das mit $^1/_2$ $H_2O$ krystallisierende Harnsäureglykol zersetzt sich bei 165—168° (korr.) (BI., H., *B.* **47**, 459), je nach Art des Erhitzens zwischen 159° und 168° (BE., Z.). Wird beim Kochen mit Eisessig (BI., H., *B.* **45**, 1679) oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid (BE., Z.) wasserfrei. Wasserfreies Harnsäureglykol färbt sich oberhalb 160° rot und zersetzt sich bei 185—186° (BE., Z.), färbt sich bei 180° rot und zersetzt sich bei 203—205° (korr.) (BI., H., *B.* **45**, 1679). Wasserhaltiges Harnsäureglykol löst sich in ca. 100 Tln. Wasser von 15°, in 5 Tln. Wasser von 100° oder 20 Tln. siedendem Alkohol und ist sonst schwer löslich; wasserfreies Harnsäureglykol löst sich in ca. 50 Tln. siedendem Alkohol, in ca. 33 Tln. siedendem Methanol oder Aceton und ist sonst fast unlöslich (BI., H., *B.* **45**, 1678, 1679). Elektrische Leitfähigkeit von Harnsäureglykol in wäßr. Lösung bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **37**, 160. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Borsäure erhöht (BÖ.). — Verhalten gegen alkoh. Ammoniak: BI., H., *B.* **45**, 1674, 1675; BI., KLEMM, *A.* **448** [1926], 143. Bleibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte unverändert (BE., Z.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf höchstens 80° (BI., H., *A.* **413**, 53) oder mit 35%iger Salzsäure auf höchstens 50° (BE., Z.) alloxansauren Harnstoff. Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder mit verd. Salpetersäure erhält man Harnstoff und ein Produkt, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Hydantoin liefert (BI., H., *B.* **45**, 1681). Beim Lösen in 20%iger Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Kaffolid (Syst. No. 4673) (BI., H., *A.* **413**, 56). Beim Kochen in 10%iger wäßriger Lösung und folgenden Eindampfen unter vermindertem Druck entsteht Alloxansäure-ureid (BI., H., *B.* **45**, 1680). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150° unter Einleiten von Chlorwasserstoff Spirodihydantoin (BI., H., BERGIUS, *A.* **413**, 79, 80). — Gibt die Murexid-Reaktion (BE., Z.).

HN—CO
OC C(OH)—NH
HN—C(OH)—NH >CO

**4-Oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, Harnsäureglykol-5-methyläther** $C_6H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Methoxy-pseudoharnsäure mit Eisessig oder besser mit Ammoniak (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 22). — Prismen (aus Methanol). F: 202—203° (korr.; Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid Hydantoin.

HN—CO
OC C(O·CH₃)—NH
HN—C(OH)——NH >CO

**4.5-Dimethoxy-dihydroharnsäure, Harnsäureglykol-dimethyläther** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Harnsäure in Methanol bei höchstens 15° (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 16). — Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 202° bis 203° (korr.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 15 g, 100 g siedendes Methanol oder Alkohol lösen ca. 12 g Substanz. Löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Harnsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad entsteht Pseudoharnsäure. Beim Einengen der Lösung in 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Alloxantin. Liefert beim Schütteln mit konz. Salzsäure 5-Methoxy-pseudoharnsäure. Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylester.

HN—CO
OC C(O·CH₃)—NH
HN—C(O·CH₃)—NH >CO

**1-Methyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 1-Methyl-harnsäureglykol** $C_6H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Aus 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure beim Eindunsten der wäßr. Lösung an der Luft (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 134). — Blättchen (aus Wasser). F: 147° (korr.; Zers.) (B., *A.* **423** [1921], 288). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, leicht in Alkohol und Essigester, schwer in Äther (B., ST.).

CH₃·N—CO
OC C(OH)—NH
HN—C(OH)—NH >CO

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von BILTZ (*A.* **423**, 288) als Methylalloxanmonohydrat $C_5H_4O_4N_2 + H_2O$ erkannt.

**9-Methyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 9-Methyl-harnsäureglykol** $C_6H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alloxan und N-Methyl-harnstoff beim Verschmelzen für sich oder besser beim Stehenlassen in wäßr. Lösung (BILTZ, *B.* **43**, 1516, 1517). Beim Stehenlassen einer Lösung von 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure in Wasser (B., HEYN, *A.* **413**, 91). Bei der Einw. von Chlor auf 9-Methyl-harnsäure in Eisessig und Acetanhydrid unter Kühlung und Stehenlassen des Reaktionsprodukts an der Luft (B., H., *B.* **52**, 776, 777). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: 208—209° (korr.; Zers.) (B.; B., H. *A.* **413**, 91). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 5 g Substanz; sehr schwer löslich in anderen Lösungsmitteln (B.). — Beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad entsteht 3-Methyl-hydantoin (B., H., *B.* **45**, 1669). Geht in warmer wäßriger Lösung bald in leicht lösliche Zersetzungsprodukte über (B.). Entwickelt beim Behandeln mit Natronlauge Ammoniak (B.). Das Silbersalz (s.u.) reagiert mit Methyljodid unter Bildung von 3.7-Dimethyl-kaffolid (B., H., *B.* **45**, 1676). — $NH_4C_6H_7O_5N_4$. Täfelchen (B., H., *B.* **45**, 1675). — $Ag_2C_6H_6O_5N_4$. Niederschlag (B., H., *B.* **45**, 1676).

HN—CO
OC C(OH)——NH
HN—C(OH)—N(CH₃) >CO

**3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, 3-Methyl-harnsäureglykol-5-methyläther** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von 3-Methyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure in absol. Methanol im Vakuum-Exsiccator (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 115, 116; *B.* **52**, 773). Aus 1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure beim Lösen in Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure (BI., STRUFE, *A.* **413**, 135). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (RIEDEL, *A.* **413**, 117; vgl. BEUTELL, *A.* **413**, 135). F: 207° (korr.; Zers.) (BI., H., *A.* **413**, 116). 100 g siedender Alkohol lösen ca. 15 g, 100 g siedendes Wasser lösen ca. 12 g Substanz; löslich in Essigester, unlöslich in Äther (BI., H., *A.* **413**, 116). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht Hydantoin (BI., H., *A.* **413**, 119; BI., ST.).

HN—CO
OC C(O·CH₃)—NH
CH₃·N—C(OH)——NH >CO

**9-Methyl-4-oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, 9-Methyl-harnsäureglykol-5-methyläther** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 93). Bei der Einw. von Chlor auf 9-Methyl-harnsäure in Eisessig und Acetanhydrid unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol (B., H., *B.* **52**, 776, 777). — Würfel oder rhomboederähnliche Krystalle (aus Wasser). F: 170—172° (korr.; geringe Zers.) (B., H., *A.* **413**, 93). Sublimierbar (B., H., *A.* **413**, 93). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 16 g Substanz; löslich in Methanol und Eisessig, schwerer löslich in Chloroform, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln (B., H., *A.* **413**, 93). — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure 3-Methyl-hydantoin (B., H., *A.* **413**, 93).

HN—CO
OC C(O·CH₃)—NH
HN—C(OH)—N(CH₃) >CO

**1-Methyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 1-Methyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1-Methyl-harnsäure und Methanol unter Kühlung (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 128). — Tafeln (aus Wasser). F: 225° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwerer in Wasser, schwer in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) bei 60° in Gegenwart von Phosphoniumjodid 1-Methyl-pseudoharnsäure; bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad oder mit Natriumamalgam entsteht 1-Methyl-harnsäure.

CH₃·N—CO
OC C(O·CH₃)—NH
HN—C(O·CH₃)—NH >CO

**3-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-dihydroharnsäure, 3-Methyl-harnsäureglykol-5-äthyläther** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure beim Lösen in Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 136). Beim Eindunsten einer Lösung von 3-Methyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure in absol. Alkohol im Vakuum-Exsiccator (B., HEYN, *B.* **52**, 773). — Prismen (aus Wasser). F: 203° (korr.; Zers.) (B., ST.; B., H.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 20 g Substanz; ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in Essigester, fast unlöslich in Äther (B., H.).

HN—CO
OC C(O·C₂H₅)—NH
CH₃·N—C(OH)——NH >CO

**9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-dihydroharnsäure, 9-Methyl-harnsäureglykol-5-äthyläther** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Methyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure beim Umkrystallisieren aus Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 94). — Blättchen (aus Wasser). F: 190—192° (korr.; geringe Zers.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 5 g; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sonst sehr schwer löslich.

HN—CO
OC C(O·C₂H₅)·NH
HN—C(OH)—N(CH₃) >CO

**1-Methyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 1-Methylharnsäureglykol-diäthyläther** $C_{10}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1-Methyl-harnsäure in Alkohol (BILTZ, STRUFE, *A.* 413, 128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (korr.; Zers.).

$CH_3 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot C_2H_5)$—NH
HN—$C(O \cdot C_2H_5)$—NH >CO

**1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 1.3-Dimethylharnsäureglykol** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen der Lösung eines Gemisches von Dimethylalloxan und Harnstoff in Wasser oder Eisessig (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 134). Bei der Einw. von Chlor auf Theophyllin in Wasser und Einengen der entstandenen Lösung auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck (BI., ST., *A.* **404**, 132). Aus 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Lösen in Wasser (BI., ST., *A.* **413**, 161). — Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: JOHNSEN, *A.* **404**, 133. F: 183° (korr.; Zers.) (BI., ST., *A.* **404**, 133). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther (BI., ST., *A.* **404**, 133). — Bleibt beim Stehenlassen in konz. Salzsäure unverändert (BI., ST., *A.* **404**, 133). Beim Kochen mit 2n-Salzsäure entstehen Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) und Dimethylparabansäure (BI., ST., *A.* **404**, 146). Amalinsäure entsteht auch beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol mit konz. Schwefelsäure (BI., HEYN, BERGIUS, *A.* **413**, 86) oder 60%iger Jodwasserstoffsäure (BI., H., *B.* **45**, 1673). Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig auf dem Wasserbad Harnstoff (BI., ST., *A.* **404**, 135). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid Allokaffein (Syst. No. 4673) (BI., H., *B.* **45**, 1676).— Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung entsteht eine tiefrote Färbung (BI., H., *B.* **45**, 1675). — $Ag_2C_7H_8O_5N_4$. Niederschlag (BI., H., *B.* **45**, 1676).

$CH_3 \cdot N$—CO
OC C(OH)—NH
$CH_3 \cdot N$—C(OH)—NH >CO

**3.7-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 554*). *B.* Aus Methylalloxan und N-Methyl-harnstoff (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1526). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Theobromin und starker Essigsäure unter Kühlung (BI., T., *B.* **44**, 1525). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 8-Chlor-theobromin in starker Essigsäure (BI., T., *B.* **44**, 1528). Aus 3.7-Dimethyl-4.5-dichlor-dihydroharnsäure oder 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Stehenlassen in wäßr. Lösung (BI., DAMM, *A.* **406**, 31, 53). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-harnsäure und Wasser und Stehenlassen der entstandenen Lösung im Vakuum-Exsiccator (BI., D., *A.* **406**, 32). Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure in Wasser (BI., D., *A.* **406**, 57). Aus 3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure beim Stehenlassen in Wasser (BI., D., *A.* **406**, 55). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei ca. 206—207° (BI., T., *B.* **44**, 1526). Sehr schwer löslich in Essigester (BI., T., *B.* **44**, 1525). — Lagert sich beim Erhitzen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig in 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[$\omega$-methyl-ureid] um; beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht 1-Methyl-hydantoin (BI., HEYN, *B.* **45**, 1667, 1674). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.9-Dimethyl-spirodihydantoin (S. 159) (BI., H., BERGIUS, *A.* **413**, 84). Das Silbersalz (s. u.) liefert beim Schütteln mit Methyljodid Allokaffein (Syst. No. 4673) (BI., H., *B.* **45**, 1676). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol (BI., D., *A.* **413**, 190). — $NH_4C_7H_9O_5N_4 + C_2H_5 \cdot OH$. Prismen. Unbeständig (BI., H., *B.* **45**, 1675). — $Ag_2C_7H_8O_5N_4$. Amorpher Niederschlag (BI., H., *B.* **45**, 1676).

HN—CO
OC C(OH)—$N(CH_3)$
$CH_3 \cdot N$—C(OH)——NH >CO

**7.9-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 7.9-Dimethylharnsäureglykol** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 554*). *B.* Aus Alloxan und N.N'-Dimethyl-harnstoff beim Zusammenschmelzen, beim Lösen in Eisessig bei 70—80° oder beim Stehenlassen der Lösung in wenig Wasser (BILTZ, *B.* **43**, 1514, 1515; vgl. BI., *B.* **45**, 3673). — Prismen (aus Wasser). Triklin (WERNER, KOLB, *B.* **43**, 1516; BEUTELL, *A.* **423** [1921], 168). Zersetzt sich bei 175—176° (korr.) (BI., BÜLOW, *A.* **423** [1921], 167). 100 g Wasser von 60° lösen ca. 11 g, 100 g siedender Alkohol lösen ca. 4,6 g Substanz (BI., *B.* **43**, 1515). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in Aceton, fast unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (BI., *B.* **43**, 1515). — Spaltet bei Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung 2 Atome Stickstoff ab (BI., BEHRENS, *B.* **43**, 1998). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad Harnstoff und 1.3-Dimethyl-hydantoin (BI., HEYN, *B.* **45**, 1670). Letztgenannte Verbindung entsteht

HN—CO
OC C(OH)—$N(CH_3)$
HN—C(OH)—$N(CH_3)$ >CO

schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Behandeln von 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (Bi., H., *B.* **45**, 1674). Lagert sich beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig auf dem Wasserbad in 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid um (Bi., *B.* **43**, 1515, 1591). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad Dimethylparabansäure (Bi., H., *B.* **45**, 1674). — $NH_4C_7H_9O_5N_4$. Prismen (Bi., H., *B.* **45**, 1675).

```
CH3·N—CO
    OC  C(O·CH3)—NH
                      >CO
CH3·N—C(OH)——NH
```

**1.3-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure beim Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit konz. Salzsäure (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 178). — Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 241° (korr.; Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Dimethylparabansäure.

```
    HN—CO
    OC  C(O·CH3)—N(CH3)
                        >CO
CH3·N—C(OH)————NH
```

**3.7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.7-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure bei langsamem Erhitzen auf 165° oder beim Umkrystallisieren aus Wasser (Biltz, Damm, *A.* **413**, 153). Bei der Einw. von Chlor auf 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure in Methanol unter Kühlung (B., D., *A.* **413**, 154). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Theobromin, Chloroform und Methanol unter Kühlung (B., D., *A.* **406**, 50). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-harnsäure und Methanol (B., D., *A.* **406**, 50). Aus 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Eindampfen mit Methanol oder Methanol + Pyridin (B., D., *A.* **413**, 149). Beim Behandeln von 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., D., *A.* **413**, 148). Beim Eintragen von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther in siedende methylalkoholische Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 51). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Methanol). F: 248° (korr.) (B., D., *A.* **406**, 51; **413**, 148). — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure 1-Methyl-hydantoin (B., D., *A.* **406**, 51).

```
CH3·N—CO
    OC  C(O·CH3)—NH
                      >CO
CH3·N—C(O·CH3)—NH
```

**1.3-Dimethyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3-Dimethylharnsäure in Methanol (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 163). Aus 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Methanol (B., St., *A.* **413**, 162). — Blättchen (aus Essigester). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Erhitzen Methanol ab unter Bildung von 1.3-Dimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und etwas Phosphoniumjodid auf ca. 60° 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad oder mit Natriumamalgam und Wasser entsteht 1.3-Dimethyl-harnsäure. Bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Wärme oder von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur auf 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther entsteht 1.3-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure.

```
CH3·N—CO
    OC  C(O·CH3)—N(CH3)
                        >CO
    HN—C(O·CH3)———NH
```

**1.7-Dimethyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1.7-Dimethyl-harnsäure und Methanol (Biltz, Damm, *A.* **413**, 146). Aus 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Methanol (B., D., *A.* **413**, 145). — Prismen (aus Wasser). F: 171° (korr.; geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 1.7-Dimethylharnsäure. Beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther.

```
    HN—CO
    OC  C(O·CH3)—N(CH3)
                        >CO
CH3·N—C(O·CH3)———NH
```

**3.7-Dimethyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Methanol unter Kühlung (Biltz, Damm, *A.* **406**, 37). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin (Riedel, *A.* **406**, 38). F: 216° bis 217° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 38). 100 g siedendes Methanol lösen ca. 7 g Substanz. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, schwer in Chloroform und Essigester (B., D., *A.* **406**, 38). — Liefert beim Eintragen in siedende, wäßrig-methylalkoholische Salzsäure 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther (B., D., *A.* **406**, 51); beim Kochen

mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure erhält man 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid (B., D., *A.* **406**, 70); bei Einw. alkoh. Salzsäure auf 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther entsteht 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid (B., D., *A.* **406**, 72).

**1.3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-dihydroharnsäure, 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser oder beim Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 176). — Prismen (aus Wasser). Krystallographisches: BEUTELL, *A.* **413**, 176. F: 244° (korr.; Zers.). Läßt sich bei vermindertem Druck unzersetzt sublimieren. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser, sehr schwer oder unlöslich in Benzol, Essigester, Chloroform, Aceton und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf 130° eine Verbindung $C_5H_7O_3N_3$ [wahrscheinlich Hydantoin-carbonsäure-(1)-methylamid $H_2C$——$N·CO·NH·CH_3$ / $OC·NH·CO$; Blättchen; F: 257° (korr.; Zers.)] (BILTZ, Priv.-Mitt.; vgl. a. BI., HEIDRICH, *A.* **457** [1927], 191, 198).

$CH_3·N$—$CO$
$OC$ $C(O·C_2H_5)$—$NH$
$CH_3·N$—$C(OH)$——$NH$ $>CO$

**3.7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Theobromin und Alkohol bei Gegenwart von Chloroform unter Kühlung (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 44). Beim Aufkochen von 3.7-Dimethyl-4.5-dichlor-dihydroharnsäure mit Alkohol (B., D., *A.* **406**, 53). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-harnsäure und Alkohol (B., D., *A.* **406**, 43). Beim Eindunsten einer Lösung von 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure in Alkohol im Vakuum-Exsiccator (B., D., *A.* **413**, 150). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 3.7-Dimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure und Alkohol (B., D., *A.* **406**, 57). Aus 3.7-Dimethyl-5-chlor-4-oxy-dihydroharnsäure beim Stehenlassen in Alkohol (B., D., *A.* **406**, 55). Aus 3.7-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Lösen in konz. Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 40). Aus 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther und konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., D., *A.* **413**, 150). Entsteht in gleicher Weise auch aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther (B., D., *A.* **406**, 45). — *Darst.* Durch Aufkochen von 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure mit Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 45).

$HN$—$CO$
$OC$ $C(O·C_2H_5)·N(CH_3)$
$CH_3·N$—$C(OH)$———$NH$ $>CO$

Blättchen (aus Alkohol). F: 228—229° (korr.) (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 44; **413**, 150). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Wasser (100 g siedendes Wasser lösen ca. 2 g), Alkohol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Essigester, Benzol und Äther (B., D., *A.* **406**, 46). — Bleibt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure, mit Natriumamalgam, mit Zinnchlorür und Salzsäure oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170° unverändert (B., D., *A.* **406**, 46, 47). Bei der Oxydation mit Chromsäure oder beim Abrauchen mit rauchender Salpetersäure entsteht Methylparabansäure (B., D., *A.* **406**, 47). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) erhält man 1-Methyl-hydantoin (B., D., *A.* **406**, 47). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80—90° entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (B., D., *A.* **406**, 48). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther (B., D., *A.* **413**, 150, 192).

**1.3-Dimethyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{11}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein gekühltes Gemisch aus 1.3-Dimethyl-harnsäure und Alkohol (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 164). Bei der Einw. von Alkohol auf 1.3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (B., ST., *A.* **413**, 163). — Blättchen (aus Essigester). Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Essigester und Wasser, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Erhitzen Alkohol ab unter Übergang in 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure. Liefert bei der Reduktion mit mäßig konz. Jodwasserstoffsäure 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure; bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder mit Natriumamalgam und Wasser entsteht 1.3-Dimethyl-harnsäure.

$CH_3·N$—$CO$
$OC$ $C(O·C_2H_5)·NH$
$CH_3·N$—$C(O·C_2H_5)·NH$ $>CO$

**1.7-Dimethyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 1.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{11}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch von 1.7-Dimethyl-harnsäure und Alkohol (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 147). Aus 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Alkohol (B., D., *A.* **413**, 146). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). — Liefert bei der

$CH_3·N$—$CO$
$OC$ $C(O·C_2H_5)$—$N(CH_3)$
$HN$—$C(O·C_2H_5)$——$NH$ $>CO$

Reduktion mit Natriumamalgam 1.7-Dimethyl-harnsäure. Gibt mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther.

**3.7-Dimethyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{11}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-4.5-dichlor-dihydroharnsäure oder 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und absol. Alkohol unter Kühlung (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 36, 53). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Monoklin (RIEDEL, *A.* **406**, 37). F: 220—221° (korr.; Zers.). 100 g siedender Alkohol lösen ca. 12 g; leicht löslich in heißem Wasser, Methanol und Eisessig, schwerer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Essigester. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäure. Gibt mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther. Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid, beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid.

```
HN—CO
OC  C(O·C2H5)—N(CH3)\
                     CO
CH3·N—C(O·C2H5)——NH/
```

**3.7-Dimethyl-4-oxy-5-propyloxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-propyläther** $C_{10}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Aufkochen mit Propylalkohol (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 51). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204° (korr.; geringe Zers.).

```
HN—CO
OC  C(O·CH2·C2H5)—N(CH3)\
                         CO
CH3·N—C(OH)——————————NH/
```

**3.7-Dimethyl-5-äthoxy-4-acetoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther-4-acetat** $C_{11}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *J. pr.* [2] **145** [1936], 138, 140. — *B.* Beim Kochen von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther mit Acetanhydrid (B., DAMM, *A.* **406**, 49). — Tafeln (aus Essigester). F: 165° (korr.) (B., D.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther (B., D.).

```
HN—CO
OC  C(O·C2H5)—N(CH3)\
                     CO
CH3·N—C(O·CO·CH3)—NH/
```

**3.7.9-Trimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol** $C_8H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7.9-Trimethyl-harnsäure in Wasser (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 191). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von 3.7.9-Trimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure (B., D., *A.* **413**, 196). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (B., D., *A.* **413**, 190). Beim Behandeln von 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther mit Schwefelsäure (B., D., *A.* **413**, 193). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Wasser). F: 200—201° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther. — Liefert beim Eindampfen mit Eisessig auf dem Wasserbad Allokaffein (Syst. No. 4673).

```
HN—CO
OC  C(OH)—N(CH3)\
                 CO
CH3·N—C(OH)—N(CH3)/
```

**3.7.9-Trimethyl-4-oxy-5-methoxy-dihydroharnsäure, 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7.9-Trimethyl-harnsäure in Methanol (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 195). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-methyläther mit Dimethylsulfat und Natronlauge (B., D., *A.* **413**, 194). — Tafeln (aus Wasser). F: 185° (korr.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol.

```
HN—CO
OC  C(O·CH3)—N(CH3)\
                    CO
CH3·N—C(OH) — N(CH3)/
```

**1.3.7-Trimethyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_{10}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 554)*. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Kaffein und Methanol unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 180). Aus 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Methanol (B., *B.* **43**, 3560). Beim Stehenlassen von 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure in methylalkoholischer Salzsäure (B., *B.* **43**, 3559). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (korr.) (B., H.). — Beim Lösen in bei 0° gesättigter Salzsäure entstehen 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure und Apokaffein (Syst. No. 4673) (B., H.). Bei kurzem Kochen mit Eisessig erhält man 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (B.).

```
CH3·N—CO
OC  C(O·CH3)—N(CH3)\
                    CO
CH3·N—C(O·CH3)———NH/
```

**3.7.9-Trimethyl-4-oxy-5-äthoxy-dihydroharnsäure, 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther** $C_{10}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7.9-Trimethyl-harnsäure in Alkohol (BILTZ, DAMM, *A.* **413**, 193). Entsteht in gleicher Weise aus 3.7.9-Trimethyl-4-oxy-dihydroharnsäure (B.,

```
HN—CO
OC  C(O·C2H5)·N(CH3)\
                     CO
CH3·N—C(OH)——N(CH3)/
```

D., *A.* 413, 196). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-5-äthyläther mit Dimethylsulfat und Natronlauge (B., D., *A.* 413, 150, 192). — Prismen (aus Wasser). F: 175° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Dimethylparabansäure. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol.

**1.3.7 - Trimethyl - 4.5 - diäthoxy - dihydroharnsäure, 1.3.7 - Trimethyl - harnsäureglykol - diäthyläther** $C_{12}H_{20}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 554)*. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure und Alkohol (Biltz, *B.* 43, 3560). — Liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure nur Apokaffein (Syst. No. 4673) (B., *B.* 44, 292). Beim Kochen mit Eisessig entsteht 1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (B., *B.* 43, 3557).

$CH_3 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot C_2H_5)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot C_2H_5)$——NH

**1.3.7.9 - Tetramethyl - 4.5 - dimethoxy - dihydroharnsäure, Tetramethyl - harnsäureglykol - dimethyläther** $C_{11}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure in Methanol (Biltz, Strufe, *A.* 413, 200). — Prismen (aus Wasser). F: 133° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Essigester, schwerer in Wasser und Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure zurück. Beim Kochen mit verd. Salzsäure, beim Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure oder beim Aufbewahren in alkoh. Salzsäure entsteht Allokaffein (Syst. No. 4673).

$CH_3 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$

**9 - Äthyl - 4.5 - dioxy - dihydroharnsäure, 9 - Äthyl-harnsäureglykol** $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alloxan und N-Äthyl-harnstoff in warmem Wasser (Biltz, *B.* 43, 1518). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° (korr.) (B.). Löslich in Wasser (100 g siedendes Wasser lösen ca. 4 g), schwerer löslich in Methanol und Alkohol, sonst fast unlöslich (B.). — Beim Kochen mit Chromschwefelsäure entsteht Äthylparabansäure (B., Topp, *B.* 46, 1398). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 3-Äthyl-hydantoin (B., Heyn, *B.* 45, 1670). Lagert sich beim Kochen mit Wasser in 3-Äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 607) um (B., T.).

HN—CO
OC C(OH)——NH > CO
HN—C(OH)—$N(C_2H_5)$

**3.7 - Dimethyl - 1 - äthyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_{11}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-1-äthyl-xanthin oder 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure in Methanol unter Kühlung (Biltz, Max, *A.* 414, 88, 89). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol und Chloroform, sc wer löslich in Wasser, Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.7-Dimethyl-1-äthylharnsäure.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot CH_3)$——NH

**3.7 - Dimethyl - 1 - äthyl - 4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{13}H_{22}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 554)*. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure in Alkohol unter Kühlung (Biltz, Max, *A.* 414, 88). Aus 3.7-Dimethyl-1-äthyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure beim Schütteln mit absol. Alkohol (B., M., *A.* 414, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot C_2H_5)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot C_2H_5)$——NH

**3.7.9 - Trimethyl - 1 - äthyl - 4.5 - dimethoxy-dihydroharnsäure, 3.7.9 - Trimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_{12}H_{20}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure in Methanol unter Kühlung (Biltz, Max, *A.* 414, 72). — Tafeln (aus Wasser). F: 95°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, schwerer in Wasser, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure zurück.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$

**1.3.7 - Trimethyl - 9 - äthyl - 4.5 - dimethoxy - dihydroharnsäure, 1.3.7 - Trimethyl - 9 - äthyl - harnsäureglykol-dimethyläther** $C_{12}H_{20}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure in Methanol (Biltz, Bergius, *A.* 414, 60). — Tafeln (aus Methanol). Krystallographisches: Beutell, *A.* 414, 60. F: 97,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform,

$CH_3 \cdot N$—CO
OC $C(O \cdot CH_3)$—$N(CH_3)$ > CO
$CH_3 \cdot N$—$C(O \cdot CH_3)$—$N(C_2H_5)$

Benzol, Aceton, Methanol (100 g siedendes Methanol lösen ca. 18 g) und Alkohol, leicht löslich in Essigester, schwer in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure zurück. Beim Eintragen in siedende 2n-Salzsäure entsteht 1.7-Dimethyl-3-äthylkaffolid.

**3.7.9 - Trimethyl - 1 - äthyl - 4.5 - diäthoxy - dihydroharnsäure, 3.7.9 - Trimethyl - 1 - äthyl - harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{14}H_{24}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure in Alkohol unter Kühlung (BILTZ, MAX, *A.* 414, 73). — Prismen (aus Alkohol). F: 105° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser, Äther und Ligroin.

$C_2H_5\cdot N$—CO
OC  $C(O\cdot C_2H_5)$—$N(CH_3)$ >CO
$CH_3\cdot N$—$C(O\cdot C_2H_5)$—$N(CH_3)$

**1.3.7 - Trimethyl - 9 - äthyl - 4.5 - diäthoxy - dihydroharnsäure, 1.3.7 - Trimethyl - 9 - äthyl-harnsäureglykol-diäthyläther** $C_{14}H_{24}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure in Alkohol unter Kühlung (BILTZ, BERGIUS, *A.* 414, 62). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester und Chloroform, leicht in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Wasser und Äther, sehr schwer in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure zurück.

$CH_3\cdot N$—CO
OC  $C(O\cdot C_2H_5)$—$N(CH_3)$ >CO
$CH_3\cdot N$—$C(O\cdot C_2H_5)$—$N(C_2H_5)$

**7.9 - Diäthyl - 4.5 - dioxy - dihydroharnsäure, 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol** $C_9H_{14}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alloxan und N.N'-Diäthyl-harnstoff beim Stehenlassen in wäßr. Lösung (BILTZ, *B.* 43, 1517). — Krystalle (aus Wasser oder Essigester). Monoklin (JOHNSEN, *B.* 43, 1518). Schmilzt bei 112—114° zu einer trüben Flüssigkeit (B.). Sehr leicht löslich in Aceton und Wasser (100 g Wasser von 70—80° lösen ca. 13 g), schwerer in Methanol, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (B.). — Lagert sich beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, Alkohol oder anderen Lösungsmitteln auf ca. 100° in 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid um (B., TOPP, *B.* 44, 1512). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 1.3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (B., T., *B.* 44, 1518).

HN—CO
OC  C(OH)—$N(C_2H_5)$ >CO
HN—C(OH)—$N(C_2H_5)$

**3.7 - Dimethyl - 1.9 - diäthyl - 4.5 - dimethoxy - dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäureglykol-dimethyläther** $C_{13}H_{22}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3.7-Dimethyl-1.9-diäthyl-harnsäure in Methanol unter Kühlung (BILTZ, MAX, *A.* 414, 81). — Tafeln (aus Methanol). Monoklin (BEUTELL, *A.* 414, 80, 255). F: 78°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_2H_5\cdot N$—CO
OC  $C(O\cdot CH_3)$—$N(CH_3)$ >CO
$CH_3\cdot N$—$C(O\cdot CH_3)$—$N(C_2H_5)$

## 5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

**5-Oxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(5.5'), 5-Oxy-dibarbituryl, 5-Oxy-hydurilsäure** $C_8H_6O_7N_4$ =

$OC<\frac{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\cdot(HO)C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. Vgl. die Angaben in den Artikeln Hydurilsäure (S. 162 u. *Hptw. Bd. XXVI, S. 544*) und Dehydrohydurilsäure (S. 165).

**5-Methoxy-hydurilsäure** $C_9H_8O_7N_4 = OC<\frac{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\cdot(CH_3\cdot O)C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Kochen von Dehydrohydurilsäure mit Methanol (BILTZ, HEYN, *B.* 52, 1307). Aus 5'-Brom-5-methoxy-hydurilsäure beim Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung oder beim Kochen mit verd. Natronlauge (B., H., *B.* 52, 1304, 1305). — Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 230—240° (korr.) nach vorhergehendem Sintern. Schwer löslich oder unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Setzt aus Kaliumcarbonat-Lösung Kohlendioxyd in Freiheit. — Zerfällt beim Erhitzen auf 190—200° unter vermindertem Druck in Methanol und Dehydrohydurilsäure (S. 165). Bei der Einw. von Chlor auf 5-Methoxy-hydurilsäure in Wasser entsteht 5.5'-Dichlor-hydurilsäure. Mit Brom und Wasser erhält man 5'-Brom-5-methoxy-hydurilsäure. — $KC_9H_7O_7N_4$. Tafeln (aus Wasser).

**5-Äthoxy-hydurilsäure** $C_{10}H_{10}O_7N_4 = OC<\frac{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\cdot(C_2H_5\cdot O)C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Schütteln von 5'-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure mit Natriumsulfit-Lösung (BILTZ,

HEYN, *B.* 52, 1305). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 242°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Macht aus Kaliumcarbonat-Lösung Kohlendioxyd frei. — Spaltet beim Erwärmen Alkohol ab. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Gibt beim Behandeln mit Brom und Wasser 5′-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure.

**1.1′-Dimethyl-5-methoxy-hydurilsäure** $C_{11}H_{12}O_7N_4$ = $OC{<}\substack{NH—CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot(CH_3\cdot O)C{<}\substack{CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung aus 1.1′-Dimethyl-5′-brom-5-methoxy-hydurilsäure und Natriumsulfit-Lösung (BILTZ, HEYN, *B.* 52, 1314). — Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 155° (korr.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° unter vermindertem Druck in Methanol und 1.1′-Dimethyl-dehydrohydurilsäure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**1.1′-Dimethyl-5-äthoxy-hydurilsäure** $C_{12}H_{14}O_7N_4$ = $OC{<}\substack{NH—CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot(C_2H_5\cdot O)C{<}\substack{CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* analog den vorhergehenden Verbindungen (BILTZ, HEYN, *B.* 52, 1314). — Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 300°.

**1.3.1′.3′-Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure** $C_{13}H_{16}O_7N_4$ = $OC{<}\substack{N(CH_3)\cdot CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot(CH_3\cdot O)C{<}\substack{CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1.3.1′.3′-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure in Methanol (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* 49, 669). Aus 1.3.1′.3′-Tetramethyl-5′-brom-5-methoxy-hydurilsäure beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung (B., HEYN, *B.* 52, 1309). — Prismen. Zerfällt beim Erhitzen in Methanol und 1.3.1′.3′-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und zeigt deshalb deren Schmelzpunkt [284° (korr.)] (B., HEYN, HA.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (B., HEYN, HA.). Wird aus der Lösung in wäßr. Ammoniak beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden (B., HEYN, HA.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entsteht 1.3.1′.3′-Tetramethyl-hydurilsäure (B., HEYN, HA.).

**1.3.1′.3′-Tetramethyl-5-äthoxy-hydurilsäure** $C_{14}H_{18}O_7N_4$ = $OC{<}\substack{N(CH_3)\cdot CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot(C_2H_5\cdot O)C{<}\substack{CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 1.3.1′.3′-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure mit absol. Alkohol (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* 49, 670). Aus 1.3.1′.3′-Tetramethyl-5′-brom-5-äthoxy-hydurilsäure beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung (B., HEYN, *B.* 52, 1310). — Prismen. — Verhält sich beim Erhitzen analog der vorhergehenden Verbindung (B., HEYN, HA.). Gibt mit Brom in Chloroform 1.3.1′.3′-Tetramethyl-5′-brom-5-äthoxy-hydurilsäure (B., HEYN, HA.).

**5′-Brom-5-methoxy-hydurilsäure** $C_9H_7O_7N_4Br$ = $OC{<}\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}{>}CBr\cdot(CH_3\cdot O)C{<}\substack{CO\cdot NH\\CO\cdot NH}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von Hydurilsäure mit Methanol und Brom (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* 49, 664). Beim Behandeln von 5-Methoxy-hydurilsäure mit Brom und Wasser (B., HEYN, *B.* 52, 1305). — Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 360° (B., HEYN, HA.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (B., HEYN, HA.). — Beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung oder Natriumsulfit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht 5-Methoxy-hydurilsäure (B., HEYN). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinnchlorür und Salzsäure Hydurilsäure (B., HEYN). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (B., HEYN, HA.).

**5′-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure** $C_{10}H_9O_7N_4Br$ = $OC{<}\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}{>}CBr\cdot(C_2H_5\cdot O)C{<}\substack{CO\cdot NH\\CO\cdot NH}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von Hydurilsäure mit Alkohol und Brom (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* 49, 664). Beim Behandeln von 5-Äthoxy-hydurilsäure mit Brom und Wasser (B., HEYN, *B.* 52, 1306). — Prismen. Zersetzt sich oberhalb 360° (B., HEYN, HA.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B., HEYN, HA.). — Beim Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung entsteht 5-Äthoxy-hydurilsäure (B., HEYN). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man Hydurilsäure (B., HEYN, HA.; B., HEYN). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (B., HEYN, HA.).

**1.1′-Dimethyl-5′-brom-5-methoxy-hydurilsäure** $C_{11}H_{11}O_7N_4Br$ = $OC{<}\substack{NH—CO\\N(CH_3)\cdot CO}{>}CBr\cdot(CH_3\cdot O)C{<}\substack{CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1′-Dimethyl-hydurilsäure mit Methanol und Brom auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *B.* 52, 1312). —

Prismen. Zersetzt sich bei 235—240° (korr.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1.1'-Dimethylhydurilsäure.

**1.1'-Dimethyl-5'-brom-5-äthoxy-hydurilsäure** $C_{12}H_{13}O_7N_4Br = OC<\frac{NH——CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CBr\cdot(C_2H_5\cdot O)C<\frac{CO——NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Dimethylhydurilsäure mit wasserfreiem Alkohol und Brom auf dem Wasserbad (Biltz, Heyn, *B.* **52**, 1313). Beim Kochen von 1.1'-Dimethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure mit Alkohol (B., H., *B.* **52**, 1316). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 206—207° (korr.). 100 g siedendes Methanol lösen ca. 2,5 g. Beim Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung entsteht 1.1'-Dimethyl-5-äthoxy-hydurilsäure.

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-5'-brom-5-methoxy-hydurilsäure** $C_{13}H_{15}O_7N_4Br = OC<\frac{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CBr\cdot(CH_3\cdot O)C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure mit Methanol und Brom (Biltz, Heyn, Hamburger, *B.* **49**, 665). — Krystalle. F: 245—247° (korr.; Zers.); bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol Tafeln, die sich bei ca. 240° zersetzen (B., Heyn, Ha.). Leicht löslich in Methanol, Eisessig, Chloroform und Benzol, sonst schwer löslich (B., Heyn, Ha.). — Beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung entsteht 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure (B., Heyn, *B.* **52**, 1309).

**1.3.1'.3'-Tetramethyl-5'-brom-5-äthoxy-hydurilsäure** $C_{14}H_{17}O_7N_4Br = OC<\frac{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CBr\cdot(C_2H_5\cdot O)C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Biltz, Heyn, Hamburger, *B.* **49**, 666). — *B.* Aus 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure beim Kochen mit entwässertem Alkohol und Brom (B., Heyn, Ha., *B.* **49**, 666). Beim Lösen von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.5'-dibrom-hydurilsäure in siedendem absolutem Alkohol (B., Heyn, Ha., *B.* **49**, 668). Bei der Einw. von Brom auf 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-äthoxy-hydurilsäure in Chloroform (B., Heyn, Ha., *B.* **49**, 670). — Tafeln (aus Alkohol). F: 199—200° (korr.; Zers.) (B., Heyn, Ha.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol (B., Heyn, Ha.). — Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure, siedende konzentrierte Salpetersäure oder gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure; zersetzt sich beim Kochen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (B., Heyn, Ha.). Beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung entsteht 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-äthoxy-hydurilsäure (B., Heyn, *B.* **52**, 1310). Gibt beim Kochen mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure (B., Heyn, Ha.).

# 6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_8N_4$.

**5.5'-Dioxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(5.5') (?), 5.5'-Dioxy-dibarbituryl (?), 5.5'-Dioxy-hydurilsäure (?), Alloxantin** $C_8H_6O_8N_4 = OC<\frac{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (?) *(S. 556). B.* Zur Bildung von Alloxantin beim Aufbewahren von Alloxan vgl. a. Gortner, *Am. Soc.* **33**, 85. Aus Harnsäureglykol-dimethyläther (S. 172) beim Einengen der Lösung in 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (Biltz, Heyn, *A.* **413**, 18). — Wird bei 225° gelb und zersetzt sich bei 253—255° (korr.) (Biltz, *B.* **45**, 3675; Biltz, H., *A.* **413**, 18). 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,2885 g wasserhaltiges Alloxantin (Biilmann, Bentzon, *B.* 51, 526). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 6 g Substanz (Biltz, *B.* **45**, 3675; Biltz, Damm, *B.* **46**, 3664). Alloxan erniedrigt die Löslichkeit von Alloxantin in Wasser (Thunberg, *C.* **1916** II, 174; Bii., Ben.). Elektrische Leitfähigkeit in frisch bereiteter wäßriger Lösung bei 25°: Böeseken, *R.* **37**, 156; vgl. Calcagni, *R. A. L.* [5] **25** I, 646. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Böe. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit: Böe. — Einfluß von Alloxantin auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester in wäßr. Lösung: Calcagni, *R. A. L.* [5] **25** I, 643. Absorbiert in wäßr. Suspension beim Schütteln Sauerstoff unter Bildung von Alloxan (Thu.). Spaltet bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung 2 Atome Stickstoff ab (v. Cordier, *M.* **33**, 778). — Alloxantin gibt mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Kaliumdichromat in Salpetersäure (D: 1,33) bei 100° eine grüne Färbung (Agulhon, Thomas, *Bl.* [4] 11, 70, 72, 73). Liefert mit Phosphorwolframsäure oder mit Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure blaue Färbungen (Funk, Macallum, *Biochem. J.* 7, 357). Beim

Behandeln mit Phenol und Natriumhypochlorit-Lösung entsteht eine hellblaue Färbung (THOMAS, *Bl.* [4] 11, 798). Titrimetrische Bestimmung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung: BII., BEN.

**Methylalloxantin** $C_9H_8O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?) (*S. 558*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-dialursäure mit Alloxanmonohydrat in wäßr. Lösung (BILTZ, HEYN, *B.* 52, 1310). — Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei 150° gelb oder rot und zersetzt sich bei 230° (korr.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 7 g. Leicht löslich in siedendem Methanol, sonst schwer löslich. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 170° erhält man Hydurilsäure.

**Symm. Dimethylalloxantin** $C_{10}H_{10}O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{N(CH_3)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?) (*S. 558*). *B.* Die Reduktion des bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin entstandenen Methylalloxans verläuft besser mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0° (BILTZ, *B.* 45, 3673, 3675). — Färbt sich bei 195° gelb und zersetzt sich bei 210—215° (B.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 55 g (B.; B., DAMM, *B.* 46, 3664). — Liefert beim Erhitzen auf 150° 1.1′-Dimethyl-hydurilsäure (B., HEYN, *B.* 52, 1312). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Methylalloxan (B.). Bei der Reduktion mit $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in Wasser unter Kühlung erhält man 1-Methyl-dialursäure (B., D.). Bei Einw. einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung aus gleichen Teilen Methylamin und Eisessig auf Dimethylalloxantin in Wasser bei 80° und Einengen der angesäuerten Reaktions-Lösung entsteht 1.7-Dimethyl-uramil (B., D.).

**Tetramethylalloxantin, Amalinsäure** $C_{12}H_{14}O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$(?) (*S. 559*). *B.* Beim Kochen von Dimethylalloxan oder von 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester mit 2n-Salzsäure (BILTZ, STRUFE, *A.* 404, 146). Aus 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol beim Kochen mit 2n-Salzsäure (BI., ST., *A.* 404, 146) oder beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (BI., HEYN, *B.* 45, 1673) oder konz. Schwefelsäure (BI., H., BERGIUS, *A.* 413, 86). — Färbt sich bei 210° gelblich und zersetzt sich bei 246° (korr.) unter Rotfärbung (BI., ST., *A.* 404, 146). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 1,1 g (BI., *B.* 45, 3675, 4168; BI., DAMM, *B.* 46, 3664). — Bei der Reduktion mit $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung in Gegenwart von Ammoniumacetat bei Zimmertemperatur entsteht 1.3-Dimethyl-uramil (BI., DAMM, *B.* 46, 3671).

**Symm. Diäthylalloxantin** $C_{12}H_{14}O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{N(C_2H_5)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—NH}{CO\cdot N(C_2H_5)}>CO$(?). *B.* Durch Oxydation von 3-Äthyl-harnsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure und anschließende Behandlung der Reaktions-Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BIILMANN, BJERRUM, *B.* 50, 847). — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**Symm. Dimethyldiäthylalloxantin** $C_{14}H_{18}O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(CH_3)—CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_2H_5)}{CO—N(CH_3)}>CO$(?). *B.* Durch Oxydation von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure und nachfolgende Behandlung der Reaktions-Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BILTZ, MAX, *A.* 414, 94). — Tafeln mit 2 $H_2O$ (aus Wasser), Nadeln mit 1 $C_2H_6O$ (aus Alkohol). Schmilzt bei 174° (korr.) unter Rotfärbung. Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad Methyläthylalloxan.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_8N_4$.

**2.4-Bis-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)-methyl]-resorcin** $C_{16}H_{10}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ ; OH ; HO ; $CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$

**2.4-Bis-[4.6-dioxo-2-thion-hexahydropyrimidyliden-(5)-methyl]-resorcin** $C_{16}H_{10}O_6N_4S_2 = SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CS$. *B.* Bei der Kondensation von Resorcindialdehyd [1]) mit 2 Mol 2-Thio-barbitursäure (DOX, PLAISANCE, *Am. Soc.* 38, 2166). — Rotbrauner Niederschlag. In Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich.

[1]) Resorcindialdehyd wurde von BAKER, KIRBY, MONTGOMERY (*Soc.* 1932, 2877) als 2.4-Dioxy-isophthalaldehyd erkannt.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2N_4$.

**Tetrazol-carbonsäure-(5)** $C_2H_2O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}N$ bezw. $HO_2C\cdot C{-}N$ / $N\cdot NH\cdot N$.
*B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Verseifung des Amids oder Nitrils der Tetrazol-carbonsäure-(5) mit heißer konzentrierter Natronlauge (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 471). — Nur in Form ihrer Salze bekannt; die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte Säure zerfällt in Kohlendioxyd und Tetrazol. — $Na_2C_2O_2N_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $BaC_2O_2N_4 + 3^1/_2H_2O$.

**Äthylester** $C_4H_6O_2N_4 = HN_4C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanameisensäureäthylester mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther unter Druck bei 50° (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **41** I, 60). — Nadeln (aus Benzol). F: 85—86° (O.-M., *G.* **41** I, 60). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Petroläther; löslich in Alkalilaugen (O.-M., *G.* **41** I, 60). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 30°: O.-M., *G.* **45** I, 305.

**Amid** $C_2H_3ON_5 = HN_4C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure bei 0° (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 471). — Krystalle (aus Wasser). F: 234° (Zers.) (O.-M., P.). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (O.-M., P.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung zwischen 0° und 35°: O.-M., *G.* **44** II, 175.

**Nitril, 5-Cyan-tetrazol** $C_2HN_5 = HN_4C\cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine stark gekühlte, 40%ige wäßrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **41** II, 431; **43** II, 465; vgl. LIFSCHITZ, *B.* **48**, 415; L., DONATH, *R.* **37**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 70° blaßrot und schmilzt bei 99° zu einer rotbraunen Flüssigkeit (O.-M., P., *G.* **41** II, 432). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (L., *B.* **48**, 415). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (O.-M., P., *G.* **41** II, 432). — Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 5-Cyan-tetrazol in absol. Alkohol entsteht das Dihydrazinsalz des 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazins (S. 201) (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **48**, 1617, 1620, 1624; vgl. L., *B.* **48**, 415; **49**, 489; L., DONATH, *R.* **37**, 270). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 5-Cyan-tetrazols in Äther oder Benzol entsteht 2-Äthyl-5-cyan-tetrazol (O.-M., P., *G.* **41** II, 433; **43** II, 466, 474). — $AgC_2N_5$. Niederschlag. Explodiert beim Erwärmen (O.-M., P., *G.* **41** II, 432). — $Ba(C_2N_5)_2 + 3^1/_2H_2O$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (O.-M., P., *G.* **41** II, 432).

**Tetrazol-carbonsäure-(5)-imid-hydrazid bezw. Tetrazol-carbonsäure-(5)-amid-hydrazon** $C_2H_5N_7 = HN_4C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $HN_4C\cdot C(NH_2){:}N\cdot NH_2$, **[Tetrazolyl-(5)]-formamidrazon**[1]), „Tetrazolcarbohydrazidin". *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf rohes (Tetrazol-carbonsäure-(5)-amid und Ditetrazolyl-(5.5') enthaltendes) 5-Cyan-tetrazol (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* **37**, 270, 274, 276). — Flockiger Niederschlag. F: 276° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit, Silbernitrat und verd. Salpetersäure das Disilbersalz des Ditetrazolyls-(5.5'). Das Hydrazinsalz geht beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat in 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 201) über. — $AgC_2H_4N_7$. Wird am Licht grau, bei 263° braun und explodiert oberhalb 310°. — Hydrazinsalz(?). Unlöslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Aceton; leicht löslich in verd. Säuren.

**ω-Benzal-[tetrazolyl-(5)-formamidrazon]** $C_9H_9N_7 = HN_4C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ bezw. $HN_4C\cdot C(NH_2){:}N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [Tetrazolyl-(5)]-formamidrazon und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* **37**, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Ziemlich schwer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser.

**ω-[4-Nitro-benzal]-[tetrazolyl-(5)-formamidrazon]** $C_9H_8O_2N_8 = HN_4C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $HN_4C\cdot C(NH_2){:}N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [Tetrazolyl-(5)]-formamidrazon und 4-Nitro-benzaldehyd in heißer verdünnter Salzsäure (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* **37**, 281). — Gelb. F: 240°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure.

[1]) Zur Bezeichnung „-amidrazon" vgl. *Hptw. Bd. IX, S. 328 Anm.*

**ω-Anisal-[tetrazolyl-(5)-formamidrazon]** $C_{10}H_{11}ON_7$ = $HN_4C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $HN_4C\cdot C(NH_2)\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [Tetrazolyl-(5)]-formamidrazon und Anisaldehyd (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* **37**, 280). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 252°.

**2-Methyl-tetrazol-carbonsäure-(5)** $C_3H_4O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{=}N\cdot N(CH_3)\cdot N{=}N$ (Ring). *B.* Aus 2-Methyl-5-cyan-tetrazol beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 472). — Prismen (aus Essigester). Schmilzt bei 204—205° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (O.-M., P.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (O.-M., P.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 40°: O.-M., *G.* **46** I, 311. — $NaC_3H_3O_2N_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (O.-M., P.).

**2-Methyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-nitril, 2-Methyl-5-cyan-tetrazol** $C_3H_3N_5$ = $NC\cdot C{=}N\cdot N(CH_3)\cdot N{=}N$ (Ring). *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes von 5-Cyan-tetrazol mit Methyljodid in Äther auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 472). — Flüssigkeit. $Kp_{16}$: 100—102°. Schwerer als Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge 2-Methyl-tetrazol-carbonsäure-(5).

**2-Äthyl-tetrazol-carbonsäure-(5)** $C_4H_6O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{=}N\cdot N(C_2H_5)\cdot N{=}N$ (Ring). Zur Konstitution vgl. OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 466, 474. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthyl-5-cyan-tetrazol mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (O.-M., P., *G.* **41** II, 434). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 124—125° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von 2-Äthyl-tetrazol (O.-M., P., *G.* **41** II, 434, 435). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure, unlöslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff (O.-M., P., *G.* **41** II, 434). — $KC_4H_5O_2N_4$ (O.-M., P., *G.* **41** II, 434). — $AgC_4H_5O_2N_4$. Prismen (O.-M., P., *G.* **41** II, 434).

**2-Äthyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amid** $C_4H_7ON_5$ = $H_2N\cdot CO\cdot C{=}N\cdot N(C_2H_5)\cdot N{=}N$ (Ring). Zur Konstitution vgl. OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 466, 474. — *B.* Beim Erwärmen von 2-Äthyl-5-cyan-tetrazol mit Wasserstoffperoxyd in alkoholisch-alkalischer Lösung auf ca. 50—60° (O.-M., P., *G.* **41** II, 433). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126° (O.-M., P., *G.* **41** II, 434). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Toluol (O.-M., P., *G.* **41** II, 434).

**2-Äthyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-nitril, 2-Äthyl-5-cyan-tetrazol** $C_4H_5N_5$ = $NC\cdot C{=}N\cdot N(C_2H_5)\cdot N{=}N$ (Ring). Zur Konstitution vgl. OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* **43** II, 466, 474. — *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes des 5-Cyan-tetrazols mit überschüssigem Äthyljodid in Äther oder Benzol auf dem Wasserbad (O.-M., P., *G.* **41** II, 433). — Flüssigkeit. $Kp_{46}$: 127° (O.-M., P., *G.* **41** II, 433). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (O.-M., P., *G.* **41** II, 433).

**2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)** $C_8H_6O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{=}N\cdot N(C_6H_5)\cdot N{=}N$ (Ring) *(S. 560)*. *B.* Bei der Kondensation von höherschmelzendem Glyoxylsäure-phenylhydrazon mit 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2903).

## 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

**α.β-Di-[imidazyl-(4)]-propionsäure(?)** $C_9H_{10}O_2N_4$ = $HC\langle{}^{N—C—CH_2\cdot CH(CO_2H)—C—N}_{NH\cdot CH \qquad\qquad HC\cdot NH}\rangle CH$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben β.γ-Di-[imidazyl-(4)]-propylamin beim Behandeln von α.β-Di-[imidazyl-(4)]-propionsäurenitril (s. u.) mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2177). — Pikrat $C_9H_{10}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 218—220° (korr.; Zers.).

Nitril $C_9H_9N_5 = HC\langle{N—C—CH_2·CH(CN)—C—N \atop NH·CH \quad\quad HC·NH}\rangle CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 4-Chlormethyl-imidazol und Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei 0° (PYMAN, *Soc.* 99, 675). — $C_9H_9N_5 + HI$. Prismen (aus Wasser). F: 200—201° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $2C_9H_9N_5 + 5C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 181—182° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

## 3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

**Carbonsäuren** $C_{12}H_{10}O_2N_4$.

1. ***5-Methyl-5'-[2-carboxy-phenyl]-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]***
$C_{12}H_{10}O_2N_4 = {CH_3·C——C——C·C_6H_4·CO_2H \atop N·NH·C·NH·N}$.

**2-Phenyl-5-methyl-5'-[2-carboxy-phenyl]-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]**
$C_{18}H_{14}O_2N_4 = {CH_3·C——C——C·C_6H_4·CO_2H \atop N·N(C_6H_5)·C·NH·N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht neben dem Hydrazid (s. u.) beim Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazols mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 140—150° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* 50, 750). — Nadeln (aus verd. Eisessig-Alkohol). F: 232° (Zers.).

Hydrazid $C_{18}H_{16}ON_6 = N_4C_{17}H_{13}·CO·NH·NH_2$. *B.* s. o. bei der freien Säure. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* 50, 751). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

2. ***5-Methyl-5'-[4-carboxy-phenyl]-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]***
$C_{12}H_{10}O_2N_4 = {CH_3·C——C——C·C_6H_4·CO_2H \atop N·NH·C·NH·N}$.

**2-Phenyl-5-methyl-5'-[4-carboxy-phenyl]-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]**
$C_{18}H_{14}O_2N_4 = {CH_3·C——C——C·C_6H_4·CO_2H \atop N·N(C_6H_5)·C·NH·N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-carboxy-benzoyl]-pyrazols mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 140—150° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* 50, 749). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig. — Natriumsalz. Löslich in Wasser.

# B. Dicarbonsäuren.

**1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)** $C_4H_4O_4N_4 = HO_2C·C\langle{N·NH \atop NH·N}\rangle C·CO_2H$.

**1.4-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester** $C_{20}H_{16}O_4N_4Cl_4 = C_2H_5·O_2C·C\langle{N·N(C_6H_3Cl_2) \atop N(C_6H_3Cl_2)·N}\rangle C·CO_2·C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, NEBER, *B.* 45, 3734; 49, 2182; STOLLÉ, HELWERTH, *B.* 47, 1135. — *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung (B., N., *B.* 45, 3738) oder bei der Einw. von Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (B., N., *B.* 49, 2185, 2186). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 196° (B., N., *B.* 45, 3738). Sehr leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Essigester, schwer in siedendem Alkohol und in Äther, unlöslich in siedendem Wasser; unlöslich in verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge (B., N., *B.* 45, 3738). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (B., N., *B.* 45, 3738).

# C. Oxy-carbonsäuren.

**6-Oxy-8-methyl-[dichinoxalino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-naphthalin]-carbonsäure-(5), „Diphenazin des Carminazarinchinons"** $C_{24}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carminazarinchinon *(Hptw. Bd. X, S. 1042)* und o-Phenylendiamin in Alkohol (DIMROTH, *A.* **399**, 24). — Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Rotbraun. Sehr schwer löslich. — Kaliumsalz. Rotbraun. Sehr schwer löslich.

HO₂C, HO, CH₃, N, N, N, N

**Acetylderivat** $C_{26}H_{16}O_4N_4 = N_4C_{24}H_{13}O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DIMROTH, *A.* **399**, 24). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). — Natriumsalz. Schwer löslich.

# D. Oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_4$.

**3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3'.4':4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5')** $C_6H_4O_4N_4 = \begin{matrix} HN\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Azid (s. u.) und verd. Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 83). — Amorphes Pulver (aus Wasser). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, schwerer löslich in Säuren.

**Anilid** $C_{12}H_9O_3N_5 = N_4C_5H_3O_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen des Azids (s. u.) mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 81). — Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Hydrazid** $C_6H_6O_3N_6 = N_4C_5H_3O_2(CO\cdot NH\cdot NH_2)$. *B.* Man erhitzt eine alkoh. Lösung von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester mit Hydrazinhydrat und versetzt das ausgeschiedene Hydrazinsalz in heißer wäßriger Lösung mit verd. Mineralsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 75, 76). Man läßt Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid in konz. Salzsäure stehen oder kocht es mit Wasser (C., *J. pr.* [2] **91**, 69). — Niederschlag. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_6H_6O_3N_6 + aq$(?). Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_6H_5O_3N_6)_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure. — $C_6H_6O_3N_6 + HCl$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser), Drusen (aus Salzsäure). Löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° Hydrazin und Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) [z. T. in Form ihres Hydrazinsalzes $N_2H_4 + C_6H_4O_6N_2$].

**Benzalhydrazid** $C_{13}H_{10}O_3N_6 = N_4C_5H_3O_2(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem 3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3'.4':4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5')-hydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 80). — Niederschlag.

**Azid** $C_6H_3O_3N_7 = N_4C_5H_3O_2(CO\cdot N_3)$. *B.* Beim Behandeln von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 72). Beim allmählichen Eintragen einer Natriumnitrit-Lösung in eine Suspension von salzsaurem 3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3'.4':4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5')-hydrazid in Wasser unter Kühlung (C., *J. pr.* [2] **91**, 81). — Gelblicher Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalien unter Aufspaltung in Stickstoffwasserstoffsäure und 3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3'.4':4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5'). Einw. von Alkohol: C., *J. pr.* [2] **91**, 83.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_4$.

**ω-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-ω-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-o-toluylsäure, 4.4'-[2-Carboxy-benzenyl]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}CH\cdot C(C_6H_4\cdot CO_2H):C\text{———}C\cdot CH_3\\ \overset{\|}{N}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}O \qquad\qquad OC\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$.

**ω-[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-ω-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-o-toluylsäuremethylester, 4.4'-[2-Carbomethoxy-benzenyl]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{29}H_{24}O_4N_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{————}CH\cdot C(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3):C\text{————}C\cdot CH_3\\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}O \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-$\Delta^2$-pyrazolinyl-(4)]-phthalid (Syst. No. 4698) beim Kochen mit Methanol und konz. Schwefelsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] 87, 127). — Orangegelbe Tafeln oder Prismen mit blauem Oberflächenschimmer (aus Methanol oder Alkohol). F: 178—179°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem, schwer in kaltem Methanol, Alkohol, Aceton, Ligroin und Essigester, sehr schwer in Petroläther. Die Lösungen in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen sind orangerot. — $AgC_{29}H_{23}O_4N_4$. Roter, pulveriger Niederschlag.

# 2. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**2.2'-Dioxo-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol]-dicarbonsäure-(4.5), α.α';α.α'-Diureylen-bernsteinsäure, Acetylendiurein-dicarbonsäure-(7.8)** (Glykolurildicarbonsäure, „Diureinbernsteinsäure") $C_6H_6O_6N_4$ = $OC\langle\begin{matrix}NH—C(CO_2H)—NH\\NH—C(CO_2H)—NH\end{matrix}\rangle CO$ *(S. 577).* Krystalle (aus Alkohol). F: 195—200° (FENTON, WILKS, *Soc.* 101, 1581).

**Diäthylester** $C_{10}H_{14}O_6N_4$ = $OC\langle\begin{matrix}NH—C(CO_2\cdot C_2H_5)—NH\\NH—C(CO_2\cdot C_2H_5)—NH\end{matrix}\rangle CO$ *(S. 577). B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung eines Gemisches aus Dioxyweinsäure und Harnstoff (FENTON, WILKS, *Soc.* 101, 1581). — Krystalle. F: 245°.

# V. Sulfonsäuren.

**Tetrazol-sulfonsäure-(5)** $CH_2O_3N_4S$ = $\begin{matrix}HO_3S\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form.

**1-p-Tolyl-tetrazol-sulfonsäure-(5)** $C_8H_8O_3N_4S$ = $\begin{matrix}HO_3S\cdot C\text{==}N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N\end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 1-p-Tolyl-5-mercapto-tetrazol mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 44 I, 677). — $KC_8H_7O_3N_4S$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

# VI. Amine.

## A. Monoamine.

**β.γ-Di-[imidazyl-(4)]-propylamin** $C_9H_{13}N_5$ =
$HC\langle{N—C—CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)—C—N \atop NH\cdot CH \qquad\qquad HC\cdot NH}\rangle CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Pikrat entsteht bei der Reduktion von α.β-Di-[imidazyl-(4)]-propionsäurenitril (S. 185) mit Natrium und Alkohol und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit siedender wäßriger Pikrinsäure-Lösung (Pyman, *Soc.* **99**, 2178). — $C_9H_{13}N_5 + 3HCl$. Prismen mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 235—237° (korr.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — **Pikrat** $C_9H_{13}N_5 + 3C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 150°. Zersetzt sich bei 158° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

## B. Diamine.

### 1. Diamine $C_nH_{2n-14}N_6$.

**Diamin** $C_{12}H_{10}N_6$, Formel I.

**Verbindung** $C_{16}H_{14}O_6N_6$, Diazoxyphenylglycin, Formel II (R = H). *B.* Bei der Reduktion von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycin mit der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Waldmann, *J. pr.* [2] **91**, 191). — Gelblichbraune Blättchen. Wird bei 217° dunkelrot und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen mit braungelber Farbe.

I. N═══N; ·N:N·; $H_2N$ $NH_2$

II. (N₂O) (N₂O); $R\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH$ $NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot R$

**Diäthylester** $C_{20}H_{22}O_6N_6$, Formel II (R = $C_2H_5$). *B.* Bei der Reduktion von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycinäthylester mit der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Waldmann, *J. pr.* [2] **91**, 191, 192). — Dunkelrote Blättchen. Wird bei schwachem Erhitzen gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in Äther.

### 2. Diamine $C_nH_{2n-24}N_6$.

**2'.2''-Bis-[4-amino-phenyl]-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':3.4-benzol], N¹.N²;N³.N⁴-Bis-[4-amino-benzenyl]-[1.2.3.4-tetraamino-benzol],** Diamino-diphenyl-benzdiimidazol $C_{20}H_{16}N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4) (in der durch Lösen in Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure erhaltenen, frisch gefällten Form) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Kym, *B.* **44**, 2924). — Hellbraune, wasserhaltige Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Hält hartnäckig Wasser fest. Sintert bei ca. 230°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 255°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. Leicht löslich in verd. Salzsäure. Die Lösungen zeigen intensiv blauviolette Fluorescenz. — Gibt mit Essigsäureanhydrid ein farbloses, in allen Lösungsmitteln fast unlösliches Diacetylderivat. — Verwendung zur Darstellung von Bisazofarbstoffen: K., *B.* **44**, 2931.

HN— —N; $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C$=N NH—$C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

# C. Oxo-amine.

**Aminoderivate der Hydurilsäure $C_8H_6O_6N_4$.**

**5 - Amino - 2.4.6.2'.4'.6' - hexaoxo - dodekahydrodipyrimidyl - (5.5'), 5 - Amino-hydurilsäure** $C_8H_7O_6N_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\cdot(H_2N)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dehydrohydurilsäure (S. 165) und stark verd. Ammoniak (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1308). — Blättchen mit 1(?) $H_2O$. Zersetzt sich bei 70°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und siedender Salzsäure Uramil und Barbitursäure.

**1.3.1'.3'- Tetramethyl - 5 - amino - hydurilsäure** $C_{12}H_{15}O_6N_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot(H_2N)\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure (S. 165) mit wäßr. Ammoniak (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 670). — Blättchen mit 1 $H_2O$. Zersetzt sich bei 295—300°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich mit siedendem Wasser unter starker Rotfärbung. Löslich in wäßr. Ammoniak. — Gibt bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 1.3-Dimethyl-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 705). Bei kurzem Kochen mit Brom und Methanol entsteht 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure. Beim Behandeln mit kalter Kalilauge wird Methylamin abgespalten.

**1.3.1'.3' - Tetramethyl - 5 - methylamino - hydurilsäure** $C_{13}H_{17}O_6N_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot(CH_3\cdot NH)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure mit wäßr. Methylamin-Lösung und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 671). — Tafeln. Zersetzt sich langsam oberhalb 130° unter Gelbrotfärbung.

**1.3.1'.3' - Tetramethyl - 5 - anilino - hydurilsäure** $C_{18}H_{19}O_6N_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot(C_6H_5\cdot NH)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dehydrohydurilsäure in Chloroform und nachfolgender Behandlung des entstandenen Anilinsalzes mit verd. Salzsäure (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 672). — Nadeln. F: 160—161° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol und Wasser unter Zersetzung und Rötung, leicht löslich in kaltem Chloroform ohne Zersetzung. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure. — Anilinsalz $C_6H_7N+C_{18}H_{19}O_6N_5$. Nadeln. F: 134° (Rötung). Gibt bei vorsichtigem Erhitzen Anilin ab. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Wasser; beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung.

# D. Oxy-oxo-amine.

## 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

**5 - Amino - 4 - oxy - 2.6.8 - trioxo - oktahydropurin, 5-Amino-4-oxy-dihydroharnsäure** $C_5H_7O_4N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Lösen von 5-Oxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 430) in wäßr. Ammoniak-Lösung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 37). Beim Behandeln von 5-Amino-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 432) mit 5%iger wäßriger Ammoniak-Lösung (B., H., *A.* **413**, 36). — Tafeln (aus Wasser oder Methanol). F: 189—191° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Methanol. — Gibt beim Erwärmen mit starken Säuren, z. B. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Salpetersäure Spirodihydantoin (S. 159).

```
HN—CO
OC  C(NH2)—NH
          >CO
HN—C(OH)—NH
```

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

**5'-Methylenamino-4.5.4'-trioxy-2.6.2'.6'-tetraoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(4.4')** $C_9H_{11}O_7N_5 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(OH)}{CO——NH}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(N:CH_2)\cdot CO}{NH————CO}>NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 592)*. *B.* Beim Kochen von Alloxan mit Glycin in wäßr. Lösung (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* 99, 295). — Gelbliche Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 165° dunkelpurpurn. Sintert bei 250°, schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure entsteht Formaldehyd. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure erhält man Alloxan und Formaldehyd. Liefert beim Kochen mit Ammoniak eine Verbindung $C_9H_{12}O_6N_6$. Gibt bei der Einw. von siedender Natronlauge Formaldehyd und Ammoniak.

Verbindung $C_9H_{12}O_6N_6$. *B.* Beim Kochen von 5'-Methylenamino-4.5.4'-trioxy-2.6.2'.6'-tetraoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(4.4') mit Ammoniak (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* 99, 296). — Nadeln.

# VII. Diazo-Verbindungen.

**Tetrazol-diazohydroxyd-(5), 5-Diazo-tetrazol** $CH_2ON_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N_2\cdot C{=\!=}N}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N_2\cdot C——N}{N\cdot NH\cdot N}$ *(S. 596)*. Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Hydrazinhydrochlorid und Natriumacetat unter Kühlung Bisdiazotetrazolhydrazid (S. 123) (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* 44, 2953). Beim Behandeln mit Benzalaminoguanidin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 127) in essigsaurer Lösung erhält man N-[Tetrazol-5-diazo]-N-benzalamino-guanidin (s. u.) (HOF., HOCK, *B.* 44, 2951). Beim Versetzen mit Dicyandiamidinsulfat-Lösung und Natriumacetat unter Kühlung entsteht das Dicyandiamidinsalz des 5.5'-Diazoaminotetrazols (s. u.). Gibt mit einer Lösung von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat oder mit Acetonsemicarbazon 4-[Tetrazolyl-(5)]-tetrazen-carbonsäure-(1)-amid (S. 123).

# VIII. Triazene.

**1.3-Di-[tetrazolyl-(5)]-triazen, 5.5'-Diazoaminotetrazol** $C_2H_3N_{11} = \genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C\cdot NH\cdot N:N\cdot C{=\!=}N}{N:N\cdot NH\qquad HN\cdot N:N}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Aminoguanidinnitrat, Natriumnitrit und Natriumacetat in verd. Essigsäure unter Eiskühlung (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* 43, 1867). Beim Behandeln von 5-Amino-tetrazol mit Natriumnitrit und Natriumacetat in verd. Essigsäure unter Eiskühlung (HOF., HOCK, *B.* 43, 1870). Das Dicyandiamidinsalz entsteht aus 5-Diazo-tetrazol und einer Lösung von Dicyandiamidinsulfat und Natriumacetat unter Kühlung (HOF., HOCK, *B.* 44, 2955). — Lamellen mit 1 $H_2O$ (HOF., HOCK, *B.* 43, 1868). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure mehr als 7 Atome Stickstoff pro 1 Mol Substanz (HOF., HOCK, *B.* 43, 1867). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Amino-tetrazol und [Tetrazolyl-(5)]-hydrazin (HOF., HOCK, *B.* 43, 1867, 1871). Beim Kochen des Natriumsalzes mit angesäuertem Wasser entsteht unter Stickstoff-Entwicklung 5-Amino-tetrazol (HOF., HOCK, *B.* 43, 1867). — Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit β-Naphthol in alkal. Lösung auf 40° eine goldgelbe Färbung; mit Resorcin-Schwefelsäure tritt in der Wärme eine violette Färbung auf, die beim Eingießen in Ammoniak-Wasser leuchtend rot wird; beim Behandeln mit α-Naphthylamin in alkoh. Salzsäure entsteht eine gelbrote, mit β-Naphthylamin eine rotgelbe Färbung (HOF., HOCK, *B.* 43, 1868). — $NaC_2H_2N_{11}+2H_2O$. Nadeln (HOF., HOCK, *B.* 43, 1867). Reagiert gegen Lackmus stark sauer. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — $Na_2C_2HN_{11}+H_2O$. Orangerote Spieße (HOF., HOCK, *B.* 43, 1868). Wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust blaßgelb. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und schwach

saurer Reaktion. — $Na_3C_2N_{11} + H_2O$. Gelbe Nadeln (HOF., HOCK, *B.* **44**, 2955). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und alkal. Reaktion. — $Cu_3(C_2N_{11})_2 + 2NH_3$. Dunkelgrüne Platten (HOF., HOCK, *B.* **43**, 1869). Pleochroitisch von Grün nach Hellbraun. Beständig beim Aufbewahren. Explodiert durch Reibung, Schlag oder Erhitzen. Schwer löslich in Wasser mit grüner Farbe. — $Ag_3C_2HN_{11} + H_2O$. Pulver (HOF., HOCK, *B.* **43**, 1870). Explodiert durch Erhitzen oder starke Reibung sehr heftig. — $Ba_3(C_2N_{11})_2 + 8H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Verwittert schnell (HOF., HOCK, *B.* **43**, 1869). Explodiert beim Erhitzen nicht stark. — Dicyandiamidinsalz $2C_2H_6ON_4 + C_2H_3N_{11}$. Gelbliche Nadeln (HOF., HOCK, *B.* **44**, 2955).

# IX. Tetrazene.

**3-Phenyl-1-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen-(1), [Tetrazol-5-diazo]-[α-phenylhydrazid]** $C_7H_8N_8$ = $H_2N\cdot N(C_6H_5)\cdot N{:}N\cdot C{=}N$ (ring: $HN\cdot N{:}N$) bezw. $H_2N\cdot N(C_6H_5)\cdot N{:}N\cdot C{-}N$ (ring: $N\cdot NH\cdot N$). *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 5-Diazo-tetrazol (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* **44**, 2952). — Orangegelbe Krystalle (aus Methanol + Alkohol). Zersetzt sich bei 139°. — Gibt bei der Säurespaltung Stickstoff, Dicyan und Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Stickstoff und Phenylhydrazin.

**4-Benzal-3-guanyl-1-[tetrazolyl-(5)]-tetrazen-(1), [Tetrazol-5-diazo]-[β-benzal-α-guanyl-hydrazid], N-[Tetrazol-5-diazo]-N-benzalamino-guanidin** $C_9H_{10}N_{10}$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot N[C({:}NH)\cdot NH_2]\cdot N{:}N\cdot C{=}N$ (ring: $HN\cdot N{:}N$) bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Diazo-tetrazol und Benzalaminoguanidin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 127) in essigsaurer Lösung (K. A. HOFMANN, HOCK, *B.* **44**, 2951). — Orangerote Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 132°. — Zerfällt bei der Spaltung mit Säuren in Stickstoff, Dicyan, Benzaldehyd, Hydrazin, 5-Amino-tetrazol und Ammoniak. Gibt mit konz. Natronlauge ohne Spaltung ein Natriumsalz [orangerote Nadeln; die rotgelbe wäßrige Lösung ist beständig gegen Erhitzen auf 90°].

# X. C-Quecksilber-Verbindungen.

**8.8'-Mercuri-di-theophyllin (?)** $C_{14}H_{14}O_4N_8Hg$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Theophyllin mit Quecksilberacetat in verd. Essigsäure (ROSENTHALER, ABELMANN, D. R. P. 282377; *C.* **1915** I, 582; *Frdl.* **12**, 852). — Mikroskopische Nadeln. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in verd. Kochsalz-Lösung. — In alkoh. Lösung wird durch Ammoniumsulfid kein Quecksilbersulfid gefällt.

$\left[\begin{array}{l} CH_3\cdot N{-}CO \\ \quad OC \quad C{-}NH \\ CH_3\cdot N{-}C{-}N \end{array} \!>\! C{-}\right]_2 Hg\ (?)$

**8.8'-Mercuri-di-theobromin (?)** $C_{14}H_{14}O_4N_8Hg$ (?), s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Theobromin in wäßr. Suspension oder in verd. Natronlauge mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd (ROSENTHALER, ABELMANN, D. R. P. 282377; *C.* **1915** I, 582; *Frdl.* **12**, 852). — Bräunt sich bei 295—305°; ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, Methanol, Alkohol und Benzol, leichter in warmem Wasser und in verd. Kochsalz-Lösung. Leicht löslich in Natronlauge, Essigsäure und verd. Mineralsäuren. — In alkoh. Lösung wird durch Ammoniumsulfid kein Quecksilbersulfid abgeschieden.

$\left[\begin{array}{l} \quad HN{-}CO \\ \quad OC \quad C{-}N(CH_3) \\ CH_3\cdot N{-}C{-}N \end{array} \!>\! C{-}\right]_2 Hg\ (?)$

# 12. Verbindungen mit 5 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 5 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N_5$.

**5'-Methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-triazol], 4.5-Azimino-3-methyl-pyrazol**

$C_4H_5N_5$ = 
N·NH·C——NH
CH₃·C———C·N:N
bezw. desmotrope Formen.

**3.2'-Diphenyl-5'-methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-triazol]** $C_{16}H_{13}N_5$ = 
$N{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}C$ — $N{\cdot}C_6H_5$
$CH_3{\cdot}C$ ——— $C{\cdot}N{:}N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 648) beim Erwärmen mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 19) oder besser beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (M., SCHÄFER, *A.* **407**, 269). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 154° (M., SCH.). Verpufft bei höherer Temperatur (M.; M., SCH.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M., SCH.), leicht löslich in Eisessig und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser und Petroläther (M.).

**2'-Phenyl-3-p-tolyl-5'-methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-triazol]** $C_{17}H_{15}N_5$ = 
$N{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}C$ — $N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_3$
$CH_3{\cdot}C$ ——— $C{\cdot}N{:}N$
. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 38). — Nadeln. Wird leicht rot. F: 111—112°. Verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N_5$.

**2'-Methyl-[(imidazolo-4'.5':1.2)-(triazolo-4''.5'':4.5)-benzol], $N^5.N^6$-Äthenyl-[5.6-diamino-benztriazol], 5.6-Azimino-2-methyl-benzimidazol** $C_8H_7N_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 5.6-Diamino-2-methyl-benzimidazol und Natriumnitrit in sehr verd. Salzsäure (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3250). — Rotbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak mit gelber Farbe.

I. $CH_3{\cdot}C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{N}_{NH}\rangle N$ II. $CH_3{\cdot}C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{=N}_{=N}\rangle NH$

**2''-Phenyl-2'-methyl-[(imidazolo-4'.5':1.2)-(triazolo-4''.5'':4.5)-benzol], 2-Phenyl-$N^5.N^6$-äthenyl-[5.6-diamino-benztriazol]** $C_{14}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5.6-bis-acetamino-benztriazol (S. 104) mit konz. Salzsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 337). — Nadeln. F: 256°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Benzin. Die verd. Lösungen fluorescieren blau. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Alkali gelb und fluoresciert grün; beim Versetzen mit Säuren verschwindet die Fluorescenz.

$CH_3{\cdot}C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{=N}_{=N}\rangle N{\cdot}C_6H_5$

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N_5$.

**[Phenazino-1'.2':4.5-triazol], 1.2-Azimino-phenazin** $C_{12}H_7N_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

**1-Phenyl-[phenazino-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{11}N_5$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 364). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**2-Phenyl-[phenazino-1'.2':4.5-triazol]** $C_{18}H_{11}N_5$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-benztriazolchinon-(4.5) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 332). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N_5$.

**2'.3'-Diphenyl-[chinoxalino-6'.7':4.5-triazol], 6.7-Azimino-2.3-diphenyl-chinoxalin** $C_{20}H_{13}N_5$, Formel V bezw. VI.

**2.2'.3'-Triphenyl-[chinoxalino-6'.7':4.5-triazol]** $C_{26}H_{17}N_5$, Formel VII. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-5.6-diamino-benztriazol mit Benzil in alkoh. Lösung (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 338). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt mit wenig konz. Salzsäure ein orangefarbenes Salz, mit viel konz. Salzsäure oder mit konz. Schwefelsäure blutrote Lösungen.

# II. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

**2'-Oxo-2'.3'-dihydro-[(imidazolo-4'.5':1.2)-(triazolo-4''.5'':4.5)-benzol], 5.6-Ureylen-benztriazol, 5.6-Azimino-benzimidazolon** bezw. **2'-Oxy-[(imidazolo-4'.5':1.2)-(triazolo-4''.5'':4.5)-benzol], 2-Oxy-5.6-azimino-benzimidazol** $C_7H_5ON_5$, Formel VIII bezw. IX, bezw. weitere desmotrope Formen.

*B.* Aus 5.6-Diamino-benzimidazolon (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 681) und Natriumnitrit in stark verdünnter Salzsäure (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3249). — Gelbe Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge oder konz. Ammoniak mit hellgelber Farbe.

# B. Dioxo-Verbindungen.

**1.3-Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-isoindolin, Bis-chinazolon-phthalin** $C_{26}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 3-[4-Oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-phthalimidin (S. 72) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalimid und 2-Methyl-chinazolon-(4) in Gegenwart von wenig Zinkchlorid auf 220—240° (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 34, 196). — Orangebraune, amorphe oder mikrokrystallinische Substanz. Wird beim Erhitzen dunkel, sintert und geht in eine teerige Masse über. Löslich in Alkohol, Äther, verd. Essigsäure und Essigester. Die Lösung in Essigester fluoresciert grün. Die Lösung in verd. Essigsäure färbt Seide und Kunstseide gelb, Baumwolle mattgelb.

# C. Trioxo-Verbindungen.

**2.5.7-Trioxo-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizin** $C_4H_3O_3N_5$, Formel I.

**2.5-Dioxo-7-imino-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizin** $C_4H_4O_2N_6$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von Pyroguanazol (S. 200) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung bei 20° (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* 45, 2735, 2736). — Gelbe Blättchen. Löslich in verd. Kalilauge mit goldgelber Farbe. Bei längerem Kochen der alkal. Lösung wird 1 Mol Ammoniak abgespalten. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. — $Ag_2C_4H_2O_2N_6$. Violett.

**2-Oxo-5.7-diimino-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizin** $C_4H_5ON_7$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht aus Pyroguanazol beim Eindampfen der alkal. Lösung an der Luft oder bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Ammoniak (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* 45, 2739). — $NH_4C_4H_4ON_7 + C_4H_5ON_7$. Orangegelbes Pulver. — $NH_4Ag_2C_4H_2ON_7$. Rotviolett.

# III. Arsonsäuren[1]).

**[Phenazino-2'.3':4.5-triazol]-arsonsäure-(6'), [(1.2.3-Triazolo)-4'.5':2.3-phenazin]-arsonsäure-(6), 2.3-Azimino-phenazin-arsonsäure-(6)** $C_{12}H_8O_3N_5As$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diamino-phenazin-arsonsäure-(6) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 746) mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (KARRER, *B.* 46, 255). — Braunes Pulver. Unlöslich in Alkalilaugen.

[1]) Im *Hptw.* als Arsinsäuren bezeichnet. Zur Bezeichnung „Arsonsäuren" vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm.

# 13. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 N).

# I. Stammkerne.

## A. Stammkerne $C_nH_{2n+4}N_6$.

**2.3.6.7.9.10-Hexaaza-dekahydronaphthalin** $C_4H_{12}N_6$ („Tetraformaltrisazin") = $\begin{matrix} HN\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot NH \\ HN\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot NH \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (K. A. HOFMANN, STORM, *B.* **45**, 1727). — *B.* Bei der Einw. von 35%iger Formaldehyd-Lösung auf Hydrazinhydrat unter Eiskühlung und nachfolgendem Aufbewahren (Ho., St., *B.* **45**, 1726). Beim Erhitzen von Polyoxymethylen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (Ho., St.). — Süß schmeckende Nadeln oder Platten mit $2H_2O$ (aus Wasser + Alkohol-Äther). Zersetzt sich wasserfrei bei 225° unter Entwicklung von Dämpfen, die stark nach Blausäure riechen. 14 g lösen sich bei 28° in 100 g Wasser. — Geht bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, Bleidioxyd oder Äthylnitrit in schwach alkal. Lösung, beim Kochen der wäßr. Lösung oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung in polymeres Formalazin (Ergw. Bd. I, S. 318) über. Beständig gegen Alkalilaugen. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Stickstoff und Kohlendioxyd. Gibt beim Versetzen mit Formaldehyd-Lösung oder beim Erwärmen mit Essigsäure polymeres Formalazin. Dieses erhält man auch neben Benzaldazin bei der Einw. von Benzaldehyd in Wasser. — Reaktionen mit Metallsalzen: Ho., St. — $C_4H_{12}N_6 + 3HgCl_2$. Pulver. Färbt sich bei 100° gelb und zersetzt sich bei 200°. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure und Salpetersäure. Zerfällt beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak unter Ausscheidung von Quecksilber.

## B. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_6$.

**[Di-triazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], 1.2;4.5-Diazimino-benzol** $C_6H_4N_6$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

**2'-Phenyl-[di-triazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]** $C_{12}H_8N_6$, Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-5.6-diamino-benztriazol (S. 104) und Natriumnitrit in

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel] III. [Strukturformel mit $C_6H_5\cdot N$]

alkoh. Essigsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 337). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 250° unter Dunkelfärbung und ist bei ca. 280° geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Die absolut-alkoholische Lösung fluoresciert schwach blau, auf Zusatz von Wasser grün; versetzt man dann mit verd. Säure, so erscheint wieder die blaue Fluorescenz, die bei Zusatz von viel konz. Säure verschwindet. Die gelben Lösungen der Alkalisalze fluorescieren grün.

### C. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_6$.

**2.4.6-Tri-α-pyridyl-hexahydro-1.3.5-triazin, 2.4.6-Tri-α-pyridyl-trimethylentriamin** $C_{18}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von α-Pyridinaldehyd mit konz. Ammoniak (Harries, Lénárt, *A.* **410**, 100). — Citronengelbe Prismen, gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 126° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Essigester, sehr leicht in Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in α-Pyridinaldehyd und Ammoniak.

$C_5H_4N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH(C_5H_4N)}{NH\cdot CH(C_5H_4N)}>NH$

# II. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

**Di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton** $C_5H_4ON_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\!=\!\!=\!C\cdot CO\cdot C\!=\!\!=\!CH}{HN\cdot N:N \qquad N:N\cdot NH}$ bezw. desmotrope Formen.

**Bis-[1-phenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-keton** $C_{17}H_{12}ON_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\!=\!\!=\!C\cdot CO\cdot C\!=\!\!=\!CH}{C_6H_5\cdot N\cdot N:N \qquad N:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5) (S. 198) auf 200—230° (Wolff, *A.* **394**, 83). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 231°. Leicht löslich in Chloroform. Schwer löslich in heißer Salzsäure.

**Oxim** $C_{17}H_{13}ON_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\!=\!\!=\!C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C\!=\!\!=\!CH}{C_6H_5\cdot N\cdot N:N \qquad N:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen des Oxims der 1.1'-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5) auf 170—180° (Wolff, *A.* **394**, 84). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther und Wasser, schwer in Alkohol. Sehr schwer löslich in Natronlauge, ziemlich leicht in konz. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

## B. Dioxo-Verbindungen.

### Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_6$.

1. **3.6-Dioxo-3.6-dihydro-[ditriazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], Diaziminochinon** $C_6H_2O_2N_6$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

**1'.1''-Diphenyl-3.6-dioxo-3.6-dihydro-[ditriazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], „α-Diphenylbisaziminochinon"** $C_{18}H_{10}O_2N_6$, Formel II. *B.* Neben „β-Diphenylbisaziminochinon" und anderen Produkten beim Erwärmen von p-Chinon mit Azidobenzol in Benzol auf 60—65° (Wolff, *A.* **394**, 73, 79). — Täfelchen (aus Benzoesäureester), Blättchen (aus Anilin). Bräunt sich bei 320° und zersetzt sich bei ca. 340°. Verpufft beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Benzol und Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit 5%iger Natronlauge 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4).

I. (Strukturformel: O, O; N, NH, NH, N)

II. (Strukturformel: O, O; N, N($C_6H_5$), N($C_6H_5$), N)

**1′.3″-Diphenyl-3.6-dioxo-3.6-dihydro-[ditriazolo-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol]**, „*β*-Diphenylbisaziminochinon" $C_{18}H_{10}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 280—285° (Zers.) je nach Art des Erhitzens (WOLFF, *A.* **394**, 73, 80). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in heißem Aceton, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 1.1′-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5) (S. 198). Gibt mit Anilin eine unbeständige, blauschwarze Additionsverbindung.

$$N\!\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)\\ \diagdown N\end{smallmatrix}\!C_6O_2\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\diagdown\\ N\diagup\end{smallmatrix}\!N$$

**Semicarbazon-(6)** $C_{19}H_{13}O_2N_9$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxy-azo-Form. *B.* Beim Erwärmen von „*β*-Diphenylbisaziminochinon" mit Semicarbazidhydrochlorid in Essigsäure (WOLFF, *A.* **394**, 81). — Gelbe Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Chloroform und Eisessig). F: 265° (Zers.). Löslich in Natronlauge mit rotbrauner Farbe. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht das Semicarbazon der 1.1′-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5).

$$N\!\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)\\ \diagdown N\end{smallmatrix}\!C_6O(\!=\!N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\diagdown\\ N\diagup\end{smallmatrix}\!N$$

## 2. 3.6-Dioxo-2.5-bis-[imidazyl-(4)-methyl]-piperazin, Lactam des Histidylhistidins, „Histidinanhydrid" $C_{12}H_{14}O_2N_6$ =

$$HC\!\begin{smallmatrix}\diagup N-C\cdot CH_2\cdot HC\\ \diagdown NH\cdot CH\end{smallmatrix}\!\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot\!\begin{smallmatrix}C-N\diagdown\\ HC\cdot NH\diagup\end{smallmatrix}\!CH$$ bezw. desmotrope Formen.

a) ***Linksdrehende Form, „[l-Histidin]-anhydrid"*** *(S. 605).* Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PAULY, *H.* **64**, 79). — *B.* Beim Erhitzen von [l-Histidin]-methylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 715) im Vakuum auf dem Wasserbad, neben wenig inaktivem Histidinanhydrid (P., *H.* **64**, 78). — Stäbchen, Krystalle mit $2^1/_2$ $H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Wasser bei 140° ab. F: 328° (im evakuierten, zugeschmolzenen Röhrchen) (P., *H.* **64**, 79). 1 g löst sich in ca. 11 cm³ siedendem Wasser (P., *H.* **64**, 79). $[\alpha]_D^{20}$: —66,2° (1n-Salzsäure; p = 14; bezogen auf wasserhaltige Substanz) (P., *H.* **64**, 79). — Gibt beim Behandeln mit Jod in Soda-Lösung bei 0° „Tetrajod-[l-histidin]-anhydrid" (P., *B.* **43**, 2257). Die Disilberverbindung liefert mit Methyljodid in Äther eine in Nadeln krystallisierende Verbindung [verharzt leicht; sehr leicht löslich in Wasser] (P., *H.* **64**, 80). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_2N_6$. Amorphe Flocken (P., *H.* **64**, 80).

**Aktives 3.6-Dioxo-2.5-bis-[2 (oder 5)-jod-imidazyl-(4)-methyl]-piperazin, „Dijod-[l-histidin]-anhydrid"** $C_{12}H_{12}O_2N_6I_2$ =

$C_3H_2N_2I\cdot CH_2\cdot HC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot C_3H_2N_2I$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von „Tetrajod-[l-histidin]-anhydrid" mit Natriumsulfit-Lösung auf 55—60° (PAULY, *B.* **43**, 2259). — Krystalle. F: ca. 245° (Zers.). Unlöslich bezw. schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich in schwachen Säuren und Basen.

**Aktives 3.6-Dioxo-2.5-bis-[2.5-dijod-imidazyl-(4)-methyl]-piperazin, „Tetrajod-[l-histidin]-anhydrid"** $C_{12}H_{10}O_2N_6I_4$ =

$$IC\!\begin{smallmatrix}\diagup N-C\cdot CH_2\cdot HC\\ \diagdown NH\cdot CI\end{smallmatrix}\!\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot\!\begin{smallmatrix}C-N\diagdown\\ IC\cdot NH\diagup\end{smallmatrix}\!CI$$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Jod auf „[l-Histidin]-anhydrid" in Soda-Lösung bei 0° (PAULY, *B.* **43**, 2257). — Platten (aus Alkohol). F: 240° (unkorr.; Zers.) (P.). Löst sich zuerst leicht in Alkohol und scheidet sich daraus bald in schwer löslicher Form wieder aus (P.). Löslich in schwachen verdünnten Basen und Säuren (P.). Löslich in kalten konzentrierten Mineralsäuren ohne Abspaltung von Jod; erst beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° wird Jod abgegeben (P.). Beim Erwärmen mit Natriumsulfit-Lösung auf 55—60° erhält man „Dijod-[l-histidin]-anhydrid" (P.). — Pharmakologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 263. — $Ag_2C_{12}H_8O_2N_6I_4$. Flocken. Verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Joddämpfen (P.).

b) ***Inaktive Form, inaktives „Histidinanhydrid".*** Ungewiß ob trans- oder dl-cis-Form. Zur Stereochemie vgl. bei Alaninanhydrid, *Hptw. Bd. XXIV, S. 297.* — *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von [l-Histidin]-methylester im Vakuum auf dem Wasserbad, neben [l-Histidin]-anhydrid (PAULY, *H.* **64**, 78). Beim Erhitzen von rohem [l-Histidin]-äthylester auf ca. 160° (P., *H.* **64**, 81). — Krystalle (aus verd. Essigsäure durch Ammoniak). F: 328°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

# III. Carbonsäuren.

## Oxo-carbonsäuren.

**{Di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5)** $C_6H_4O_3N_6$ = 
HC═══C·CO·C═══C·CO$_2$H
HN·N:N  N:N·NH .

**1.1'-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5)** $C_{18}H_{12}O_3N_6$ = 
HC═══C·CO·C═══C·CO$_2$H
$C_6H_5$·N·N:N  N:N·N·$C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von „β-Diphenylbisaziminochinon" (S. 197) mit Natronlauge (WOLFF, *A.* **394**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer in Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200—230° unter Bildung von Bis-[1-phenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-keton (S. 196) und Kohlendioxyd. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) und wenig Oxalsäure.

**Oxim** $C_{18}H_{13}O_3N_7$ = 
HC═══C·C(:N·OH)·C═══C·CO$_2$H
$C_6H_5$·N·N:N  N:N·N·$C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 1.1'-Diphenyl-{di-[1.2.3-triazolyl-(4)]-keton}-carbonsäure-(5) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge (WOLFF, *A.* **394**, 83). — Nadeln mit 1 $C_2H_6O$ (aus verd. Alkohol). Gibt im Vakuum $^1/_2$ Mol $C_2H_6O$ ab. Löslich in Alkohol und Soda-Lösung. — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Oxim des Bis-[1-phenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-ketons. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid rot.

**Semicarbazon** $C_{19}H_{15}O_3N_9$ = 
HC═══C·C(:N·NH·CO·NH$_2$)·C═══C·CO$_2$H
$C_6H_5$·N·N:N  N:N·N·$C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen des Semicarbazons des „β-Diphenylbisaziminochinons" (S. 197) mit verd. Natronlauge (WOLFF, *A.* **394**, 82). — Nadeln (aus Eisessig). Sintert oberhalb 190° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Sehr schwer löslich.

# 14. Verbindungen mit 8 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 8 N).

## Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_8$.

**Di-tetrazolyl-(5.5')** $C_2H_2N_8 = \begin{array}{c} N{=\!=}C{-\!-\!-}C{=\!=}N \\ \vert \quad\quad \vert \quad\quad\;\; \vert \quad\quad \vert \\ N{:}N{\cdot}NH \quad HN{\cdot}N{:}N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Dicyan in eine konzentrierte wäßrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure unter Eiskühlung (OLIVERI-MANDALÀ, PASSALACQUA, *G.* 43 II, 468). Das Disilbersalz bildet sich beim Behandeln von Tetrazol-carbonsäure-(5)-imid-hydrazid mit Natriumnitrit und Silbernitrat in verd. Salpetersäure (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* 37, 279). — Prismen (aus wenig Wasser). F: 254—255° (Zers.) (O.-MAN., P.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (O.-MAN., P.). Die elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung sinkt mit steigender Temperatur (O.-MAN., *G.* 44 II, 175). In der Kälte beständig gegen konz. Alkalilaugen und Mineralsäuren; zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Stickstoff, Ammoniak und Kohlendioxyd (O.-MAN., P.). — $Ag_2C_2N_8$. Gelbliches Pulver (L., Do.). Explodiert beim Erhitzen (L., Do.; O.-MAN., P.). — $BaC_2N_8 + 3H_2O$. Krystalle (O.-MAN., P.). — Dihydrazinsalz $2N_2H_4 + C_2H_2N_8$. Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (L., Do.), 230° (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 48, 1625).

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_8$.

**Verbindung** $C_{24}H_{16}N_8$ („Tetrakisazobenzol") $= \begin{array}{c} N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}N \\ \Vert \qquad\qquad\qquad\qquad \Vert \\ N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}N \end{array}$ oder $\begin{array}{c} N{:}C_6H_4{:}N{\cdot}N{:}C_6H_4{:}N \\ \vert \qquad\qquad\qquad\qquad \vert \\ N{:}C_6H_4{:}N{\cdot}N{:}C_6H_4{:}N \end{array}$. *B.* Neben 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol beim Kochen von 4.4'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 232) mit Phenylhydrazin und Natronlauge (GREEN, ROWE, *Soc.* 101, 2004). — Dunkelrotes Pulver. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

# 15. Verbindungen mit 9 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 9 N).

**Trilactam des 2.4.6-Triimino-1.3.5-tris-carboxy-amino-hexahydro-1.3.5-triazins** $C_6H_3O_3N_9$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von CAROscher Säure auf Pyroguanazol unter Kühlung und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2737). — $(NH_4)_2C_6HO_3N_9$. Gelbes Pulver. Nicht ganz rein erhalten. — $Ag_3C_6O_3N_9 + 3NH_3$. Braun.

**Pyroguanazol**, ursprünglich „Melamazin" genannt, $C_6H_6N_{12}$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 1 Mol Dicyandiamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 42) mit 1,5 Mol Hydrazinhydrat erst 2—3 Std. auf dem Wasserbad, dann allmählich auf 275° (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2733; vgl. Ho., EHR., *B.* **44**, 2713). Beim Erhitzen von Guanazol (S. 57) oder dessen Hydrochlorid auf 275° (Ho., EHR., *B.* **45**, 2733). — Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung bei 20° 2.5-Dioxo-7-imino-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizin (S. 194), in der Hitze Cyanursäure (Ho., EHR., *B.* **45**, 2734). Die alkal. Lösung liefert beim Eindampfen an der Luft oder bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit heißem Ammoniak das saure Ammoniumsalz des 2-Oxo-5.7-diimino-1.2.4.5.6.7-hexahydro-1.3.4.6-tetraaza-indolizins (S. 194) (Ho., EHR., *B.* **45**, 2739). Beim Kochen mit Barytwasser und Einleiten von Luft entsteht eine Verbindung $Ba(C_6HO_2N_{10})_2$ [violettschwarzes Pulver; unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien mit violetter Farbe] (Ho., EHR., *B.* **44**, 2716). Beim Oxydieren der kalten alkalischen Lösung an der Luft und Fällen mit Thalliumsulfat erhält man eine Verbindung $Tl_2C_6H_3ON_{11}$ [violettschwarz] (Ho., EHR., *B.* **45**, 2738). Die heiße alkalische Lösung gibt bei der Einw. von Luft und Behandlung mit Thalliumsulfat eine Verbindung $Tl_3H(C_6O_2N_{10})_2$ [grünblauer Niederschlag; löslich in überschüssiger Kalilauge und warmer Kaliumchlorid-Lösung mit violetter Farbe] (Ho., EHR., *B.* **44**, 2716). Bei der Oxydation von Pyroguanazol mit CAROscher Säure unter Kühlung und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz des Trilactams des 2.4.6-Triimino-1.3.5-tris-carboxyamino-hexahydro-1.3.5-triazins (Ho., EHR., *B.* **45**, 2737). Über die Einw. von Königswasser vgl. Ho., EHR., *B.* **44**, 2715; **45**, 2738. Löst sich unverändert in verd. Alkalilauge unter Luftabschluß oder bei Gegenwart von Reduktionsmitteln (Ho., EHR., *B.* **45**, 2738). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° unverändert; wird bei 24-stdg. Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 170° in Kohlendioxyd, Ammoniumchlorid und Hydrazinhydrochlorid gespalten (Ho., EHR., *B.* **45**, 2736; vgl. Ho., EHR., *B.* **44**, 2714). Bildet beim Behandeln mit verd. Salzsäure ein Monohydrochlorid, mit konz. Salzsäure ein Dihydrochlorid (Ho., EHR., *B.* **45**, 2734). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 125° erhält man das Pentaacetylderivat (s. u.) (Ho., EHR., *B.* **45**, 2734). — Die alkal. Lösung von Pyroguanazol wird an der Luft erst braun, dann rasch blauviolett (Ho., EHR., *B.* **44**, 2716; **45**, 2738). Gibt mit Nitrit oder Nitrat in konzentrierter schwefelsaurer Lösung eine intensiv gelbrote Färbung, die beim Erwärmen in Blau übergeht und dann unter Gasentwicklung verschwindet (Ho., EHR., *B.* **44**, 2717). Bei der Einw. von Chrom-Schwefelsäure entsteht eine tief braunrote Färbung, die beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickstoff in Grün umschlägt (Ho., EHR., *B.* **44**, 2717). — $4C_6H_6N_{12} + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Hellgelbe Flitter (Ho., EHR., *B.* **45**, 2734).

**Pentaacetylderivat** $C_{16}H_{16}O_5N_{12} = C_6HN_{12}(CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von Pyroguanazol mit Acetanhydrid auf 125° (K. A. HOFMANN, EHRHART, *B.* **45**, 2734). — Pulver mit 1 $H_2O$. — Löst sich in Kalilauge an der Luft unter Rückbildung von Pyroguanazol.

# 16. Verbindungen mit 12 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 12 N).

## Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-4}N_{12}$.

**3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_4H_4N_{12}$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man kocht Tetrazol-carbonsäure-(5)-nitril (S. 183) mit

I. N——C·C<NH·NH / N——N>C·C——N; N·NH·N, N·NH·N    II. N——C·C<N·NH / NH·N>C·C——N; N·NH·N, N·NH·N

Hydrazinhydrat in absol. Alkohol und behandelt das erhaltene Dihydrazinsalz des 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazins mit verd. Salzsäure (LIFSCHITZ, *B.* 48, 415; CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 48, 1625, 1627). Beim Kochen des Hydrazinsalzes des Tetrazol-carbonsäure-(5)-imid-hydrazids mit Hydrazinhydrat in Alkohol (L., DONATH, *R.* 37, 273). Beim Kochen von 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin (s. u.) mit Alkohol und konz. Salzsäure (L., *B.* 48, 418; C., DA., M., *B.* 48, 1619, 1631) oder mit 9%iger Salzsäure (C., DA., M., *B.* 48, 1631). — Gelbe Krystalle mit 2 $H_2O$. Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 130° das Krystallwasser ab (C., DA., M., *B.* 48, 1626). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol (L., Do., *R.* 37, 282). — Liefert bei der Oxydation mit salpetriger Säure (C., DA., M., *B.* 48, 1629; L., Do., *R.* 37, 284; vgl. L., *B.* 48, 417), mit Äthylnitrit in Methanol (L., Do., *R.* 37, 285; L., *B.* 49, 491) oder mit Chromsäureanhydrid und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (C., DA., M., *B.* 48, 1630) 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Kochen (L., *B.* 48, 419). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Tetrazol, Kohlendioxyd und Hydrazin (C., DA., M., *B.* 48, 1629). Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid in Alkohol wenig 3.6-Bis-[2-äthyl-tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (L., Do., *R.* 37, 283). — $K_2C_4H_2N_{12}$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, heißem Alkohol und heißem Äther (L., Do., *R.* 37, 282). — Silbersalz. Unlöslich in Wasser (L., Do., *R.* 37, 283). — $BaC_4H_2N_{12}$. Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen (L., Do., *R.* 37, 283; L., *B.* 48, 416). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Dihydrazinsalz $2N_2H_4+C_4H_4N_{12}$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 280° (C., DA., M., *B.* 48, 1625). Verpufft bei höherer Temperatur (L., *B.* 48, 416).

**3.6-Bis-[2-äthyl-tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_8H_{12}N_{12}$ = N——C·C<N·NH / NH·N>C·C——N; N·N($C_2H_5$)·N, N·N($C_2H_5$)·N bezw. desmotrope Form. *B.* In geringer Menge beim Kochen des Silbersalzes des 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazins mit Äthyljodid in Alkohol (LIFSCHITZ, DONATH, *R.* 37, 283). — Gelbe Tafeln mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol). — Geht beim Erhitzen an der Luft auf 120° in 3.6-Bis-[2-äthyl-tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin über.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_{12}$.

**3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin** $C_4H_2N_{12}$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Soda-Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Eiskühlung und behandelt das entstandene Dinatriumsalz mit kalter verdünnter Schwefelsäure (CURTIUS,

N——C—C<N:N / N:N>C—C——N; N·NH·N, N·NH·N

Darapsky, Müller, *B.* **48**, 1629; Lifschitz, Donath, *R.* **37**, 284). Entsteht ferner aus 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Versetzen mit überschüssiger Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure (L., Do., *R.* **37**, 284; vgl. L., *B.* **48**, 417), beim Behandeln mit Äthylnitrit in Methanol (L., Do., *R.* **37**, 285; L., *B.* **49**, 491) oder bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (C., Da., M., *B.* **48**, 1630). — Carminrote Blättchen oder Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus Alkohol). Gibt im Vakuum bei 130° das Krystallwasser ab (L., *B.* **49**, 491). Explodiert beim Erhitzen (L., *B.* **48**, 417; L., Do., *R.* **37**, 286). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (L., Do., *R.* **37**, 286). — Geht beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (L., *B.* **48**, 418; C., Da., M., *B.* **48**, 1619, 1631) oder mit 9%iger Salzsäure (C., Da., M., *B.* **48**, 1631), sowie beim Behandeln mit überschüssigem Hydrazinhydrat oder alkoh. Ammoniak (L., Do., *R.* **37**, 286) in 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin über.

$(NH_4)_2C_4N_{12}$. Rotviolettes, krystallinisches Pulver. F: 275° (Lifschitz, Donath, *R.* **37**, 292). Leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_4N_{12} + 2H_2O$. Existiert in einer gelben und einer violetten Form (L., *B.* **49**, 493; L., Do., *R.* **37**, 287). *B.* Ein Gemisch beider Formen entsteht: beim Versetzen von 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Soda-Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Eiskühlung (Curtius, Darapsky, Müller, *B.* **48**, 1629; L., *B.* **49**, 493; L., Do., *R.* **37**, 287); aus 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin und der berechneten Menge Natriumäthylat in Alkohol (L., Do., *R.* **37**, 288); man trennt die beiden Formen durch Kochen des Gemisches mit ca. 80%igem Alkohol oder durch Behandeln der wäßr. Lösung mit Alkohol und Äther (L., Do., *R.* **37**, 287). Beide Modifikationen explodieren beim Erhitzen und lösen sich in Wasser mit rotvioletter Farbe (L., Do., *R.* **37**, 288). Das gelbe Salz ist unlöslich in siedendem 80%igem Alkohol, das violette Salz ist löslich in Alkohol und unlöslich in Äther (L., Do., *R.* **37**, 287). Beständig gegen Essigsäure (C., Da., M., *B.* **48**, 1630). — $K_2C_4N_{12}$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Kaliumnitrit und Essigsäure (L., Do., *R.* **37**, 289). Existiert in einer gelben und einer violetten Form, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. — $Ag_2C_4N_{12}$. Violette Krystalle. Explodiert bei 150° (L., Do., *R.* **37**, 290). — $BaC_4N_{12} + 2H_2O$. Orangefarbenes, krystallinisches Pulver. Explodiert beim Erhitzen (L., Do., *R.* **37**, 289). Unlöslich in Alkohol und Äther. — Dihydrazinsalz $2N_2H_4 + C_4H_2N_{12}$. *B.* Aus 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin und Hydrazinhydrat in Alkohol (L., Do., *R.* **37**, 292). Rotvioletter Niederschlag. F: ca. 210°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**3.6-Bis-[2-äthyl-tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazin** $C_8H_{10}N_{12}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des 3.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-1.2.4.5-tetrazins mit Äthyljodid und Alkohol (Lifschitz, Donath, *R.* **37**, 291). Beim Erhitzen von 3.6-Bis-[2-äthyl-tetrazolyl-(5)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin an der Luft auf 120° (L., D., *R.* **37**, 284). — Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

```
                          N
                       ╱     ╲
                     N         ─C──────────N
                     |        N  ‖          ¦
N─────────C─         \      ╱   N·N(C2H5)·N
‖         ‖            N
N·N(C2H5)·N
```

# 17. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 O, 1 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}ON$.

1. **Oxazolidin** $C_3H_7ON = \begin{array}{l} H_2C\text{——}NH \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{array}$.

**3.3-Dimethyl-oxazolidiniumhydroxyd** $C_5H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}N(CH_3)_2\cdot OH \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus Dimethylaminomethylalkohol und Äthylenchlorhydrin unter Kühlen (Ewins, *Biochem. J.* 8, 370). — $C_5H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser). F: 279°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung mit Mercurichlorid. Prismen (aus Wasser). F: 244° bis 245°. — $2C_5H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 237—238°.

**Oxazolidin-carbonsäure-(3)-propylester** $C_7H_{13}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{array}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Methyl-[$\beta$-oxo-äthyl]-carbamidsäurepropylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 450) zu (Hess, Priv.-Mitt.).

2. **Tetrahydro-1.4-oxazin, Morpholin** $C_4H_9ON = O<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>NH$.

**4-Methyl-morpholin** $C_5H_{11}ON = O<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_3$ *(S. 6)*. *B.* Aus $\beta.\beta'$-Dijod-diäthyläther und 2 Mol Methylamin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Clarke, *Soc.* **101**, 1808). — $Kp_{764}$: 116—117°; $D_4^{15}$: 0,9214; $D_4^{20}$: 0,9168; $n_\alpha^{20}$: 1,4323; $n_\gamma^{20}$: 1,4463 (Cl., *Soc.* **101**, 1808). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 56,6°: Cl., *Soc.* **101**, 1791. Gibt mit Bromcyan in Äther das Hydrobromid des 4-Methyl-morpholins (s. u.), sehr geringe Mengen einer Verbindung $C_8H_{12}ON_5$ (Nadeln; kaum löslich in heißem Alkohol; löslich in viel heißem Wasser) und Methyl-[$\beta$-bromäthoxy-äthyl]-cyanamid (v. Braun, Köhler, *B.* **51**, 257). — Hydrobromid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150° (v. B., K.). Leicht löslich in Alkohol.

**4-Äthyl-morpholin** $C_6H_{13}ON = O<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot C_2H_5$ *(S. 6)*. *B.* Beim Behandeln von $\beta.\beta'$-Dijod-diäthyläther mit Äthylamin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Clarke, *Soc.* **101**, 1808). — $Kp_{763}$: 138—139°; $D_4^{15}$: 0,9166; $D_4^{20}$: 0,9115; $n_\alpha^{20}$: 1,4388; $n_\gamma^{20}$: 1,4528 (Cl., *Soc.* **101**, 1808). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester bei 56,6°: Cl., *Soc.* **101**, 1791.

**4-Benzyl-morpholin** $C_{11}H_{15}ON = O<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 7)*. *B.* Beim Kochen von 1 Mol $\beta.\beta'$-Dijod-diäthyläther mit $1^1/_4$ Mol Benzylamin, 2 Mol Natriumacetat und überschüssigem Kaliumcarbonat in Alkohol (Clarke, *Soc.* **101**, 1808). — Öl. $Kp_{13}$: 128—129°. $D_4^{15}$: 1,0340; $D_4^{20}$: 1,0387. $n_\alpha^{20}$: 1,5257; $n_\gamma^{20}$: 1,5494.

**4-[2-Äthyl-benzyl]-morpholin** $C_{13}H_{19}ON = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von 4-[2-Vinyl-benzyl]-morpholin (s. u.) in Methanol bei Gegenwart von Palladiumchlorür (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 262). — Dickes Öl. $Kp_{11}$: 138—140°. — Gibt mit Bromcyan neben geringen Mengen einer ätherunlöslichen, festen Substanz 2-Äthyl-benzylbromid. — $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 189°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 142°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**4-[2-(α-Brom-äthyl)-benzyl]-morpholin** $C_{13}H_{18}ONBr = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-[2-Vinyl-benzyl]-morpholin (s. u.) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 261). — Öl. Löslich in Äther. — Lagert sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in das Bromid der Verbindung $C_{13}H_{19}O_2N$ (s. u.) um.

**4-[2-Vinyl-benzyl]-morpholin** $C_{13}H_{17}ON = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln des Jodids der Verbindung $C_{13}H_{19}O_2N$ (s. u.) mit Silberoxyd und Destillieren der erhaltenen Lösung zunächst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 259). — Öl. $Kp_{35}$: 195—200°. $Kp_6$: 138—142°. — Polymerisiert sich zum Teil beim Stehenlassen oder beim Destillieren. Bei der Hydrierung in Methanol bei Gegenwart von Palladiumchlorür entsteht 4-[2-Äthyl-benzyl]-morpholin (s. o.). Gibt bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure 4-[2-(α-Brom-äthyl)-benzyl]-morpholin. — $C_{13}H_{17}ON + HCl$. Hygroskopisches Krystallpulver. F: 211°. — $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. F: 186°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 164°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

**4-Methyl-4-[2-vinyl-benzyl]-morpholiniumhydroxyd** $C_{14}H_{21}O_2N = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{20}ON\cdot I$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Methyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 260). F: 155° bis 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**4.4-o-Xylylen-morpholiniumhydroxyd** $C_{12}H_{17}O_2N = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von o-Xylylenbromid mit Morpholin und 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 263). Eine Lösung der freien Base entsteht beim Behandeln des Bromids mit Silberoxyd in Wasser. — Beim Destillieren der freien Base im Vakuum erhält man N-[β-Vinyloxy-äthyl]-isoindolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 92) und eine (nicht näher untersuchte) Verbindung $C_{12}H_{17}O_2N$. — Bromid, „Dihydroisoindol-morpholiniumbromid". Sehr hygroskopisches Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform. — $C_{12}H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 147°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{12}H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 225°. Schwärzt sich von 220° an. Sehr schwer löslich in Wasser.

**Verbindung** $C_{13}H_{19}O_2N = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht beim Aufbewahren oder schneller beim Erwärmen von 4-[2-(α-Brom-äthyl)-benzyl]-morpholin (s. o.) auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 261). — $C_{13}H_{18}ON\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 213—215°. Unlöslich in Äther, löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 220—223°. Löslich in Wasser.

**Verbindung** $C_{13}H_{19}O_2N = O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Das Jodid entsteht beim Schütteln von Tetrahydroisochinolin mit β.β'-Dijod-diäthyläther in 10%iger Natronlauge (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 259). — Setzt man aus dem Jodid in wäßr. Lösung die Base durch Silberoxyd in Freiheit und destilliert die Lösung anfangs unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum, so erhält man 4-[2-Vinyl-benzyl]-morpholin neben einem glasigen Polymeren. — $C_{13}H_{18}ON\cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215°. Schwer löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform. — $2C_{13}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 230°.

**4-Methyl-thiomorpholin** $C_5H_{11}NS = S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Methylamin, wasserfreiem Natriumacetat und Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (CLARKE, *Soc.* **101**, 1586). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. $Kp_{757}$: 163—164° (CL., *Soc.* **101**, 1586). Ist mit Wasserdampf flüchtig; $D_4^{15}$: 0,9960; $D_4^{20}$: 0,9924; $n_\alpha^{20}$: 1,5018; $n_\gamma^{20}$: 1,5218 (CL., *Soc.* **101**, 1586). Löslich in Wasser und organischen

Lösungsmitteln (CL., *Soc.* **101**, 1586). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester (Bildung von 4-Methyl-4-carbäthoxymethyl-thiomorpholiniumbromid?) bei 56,6°: CL., *Soc.* **101**, 1791, 1809. — Salze: CL., *Soc.* **101**, 1586. — $C_5H_{11}NS + HCl$. Krystalle. F: 239° (unkorr.). — $C_5H_{11}NS + HCl + PtCl_4$. Amorph; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. — Pikrat $C_5H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 226° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Aceton.

**4-Äthyl-thiomorpholin** $C_6H_{13}NS = S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CLARKE, *Soc.* **101**, 1587). — Öl. $Kp_{763}$: 184°; $D_4^{15}$: 0,9930; $D_4^{20}$: 0,9885; $n_\alpha^{20}$: 1,5018; $n_\gamma^{20}$: 1,5207; löslich in Wasser (CL., *Soc.* **101**, 1587). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester bei 56,6°: CL., *Soc.* **101**, 1792. — Salze: CL., *Soc.* **101**, 1587. — $C_6H_{13}NS + HCl$. F: 188° (unkorr.). — $C_6H_{13}NS + HCl + PtCl_4$. Undeutlich krystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 222°. — Pikrat $C_6H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 185—186° (unkorr.).

**4-Isoamyl-thiomorpholin** $C_9H_{19}NS = S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Isoamylamin, Natriumacetat und wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol (CLARKE, *Soc.* **101**, 1588). — Öl. $Kp_{13}$: 105—106°. Fast unlöslich in Wasser. — $C_9H_{19}NS + HCl$. F: 224° (unkorr.). — $C_9H_{19}NS + HCl + PtCl_4$. — Pikrat $C_9H_{19}NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 147°.

**4-Benzyl-thiomorpholin** $C_{11}H_{15}NS = S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CLARKE, *Soc.* **101**, 1589). — Öl. $Kp_{12}$: 154°. $D_4^{15}$: 1,0833; $D_4^{20}$: 1,0788. $n_\alpha^{20}$: 1,5661; $n_\gamma^{20}$: 1,6035. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{15}NS + HCl$. F: 225° (unkorr.). — $2C_{11}H_{15}NS + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher, zäher Niederschlag. Sintert von 140° an und schmilzt bei 172—174° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{15}NS + C_6H_3O_7N_3$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 218° (unkorr.).

**4-Methyl-4-carbäthoxymethyl-thiomorpholiniumhydroxyd (?)** $C_9H_{19}O_3NS = S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(CH_3)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH(?)$. *B.* Das Bromid entsteht bei längerer Einw. von alkoh. 0,25 n-Bromessigsäureäthylester-Lösung auf 4-Methyl-thiomorpholin (s. o.) (CLARKE, *Soc.* **101**, 1809). — $C_9H_{18}O_2SN\cdot Br$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Sintert unter Gasentwicklung bei 219° (unkorr.) und wird bei etwa 300° braun.

## 3. Valerisoaldoxim $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HC\overset{\phantom{x}}{\underset{O}{<\!\!-\!\!>}}NH$.

**N-{3-Oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)}-valeraldehydisoxim** $C_{15}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 351.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HC\underset{O}{-\!\!-}N\cdot C(CH_3)-C:N\cdot OH \\ \qquad\qquad\qquad HC-CH_2\ CH_2 \\ \qquad\qquad (CH_3)_2C-\!\!-\!\!-CH \end{array}$$

## 4. 4.4.6-Trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin („Diacetonmethylamin")

$C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH \\ CH_3\cdot HC-O-CH_2 \end{array}$ (*S. 10*). *B.* Beim Erhitzen von Diacetonalkamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 445) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure auf 115—120° (HESS, *B.* **46**, 4115; H., UIBRIG, *B.* **48**, 1977; BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800; vgl. KOHN, *B.* **49**, 250; ROLFES, *B.* **53** [1920], 2205). — Gelbliches Öl. Riecht mentholartig (H.; B. & Co.). $Kp_{16}$: 42—44°; $Kp_{23}$: 45—47°; $Kp_{750}$: 150—155° (geringe Zers.) (H., UI.). Leicht löslich in Wasser (H.; B. & Co.). — Erzeugt beim Einatmen Schwindel und Kopfschmerzen (H.; B. & Co.). — Pikrat $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Spieße (aus verd. Alkohol). F: 138—139° (H., UI.).

**3.4.4.6-Tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazin** $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot N\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot HC-O-CH_2 \end{array}$ (*S. 10*). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Diacetonalkamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 445) mit ca. 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 142—145° (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1977; ROLFES, *B.* **53** [1920], 2205). — Leicht bewegliches Öl von betäubendem Geruch. $Kp_{23}$: 59—61° (H., UI.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (H., UI.).

**4.4.6-Trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{10}H_{19}O_3N$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot HC — O — CH_2 \end{array}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem N-Methyl-N-carbäthoxy-diacetonamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 455) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

**5. 2.4.4.6-Tetramethyl-tetrahydro-1.3-oxazin** („Diacetonäthylamin") $C_8H_{17}ON$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH \\ CH_3\cdot HC — O — CH\cdot CH_3 \end{array}$. So formuliert in Analogie zu Diacetonmethylamin (S. 205). — *B.* Beim Erhitzen von Diacetonalkamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 445) mit 40%iger Acetaldehyd-Lösung und etwas Salzsäure im Rohr auf 115—120° (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1978; BAYER & Co., D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). — Öl von betäubendem Geruch (H., UI.). $Kp_{12}$: 42—47° (H., UI.); $Kp_{15}$: 59—63° (B. & Co.). Leicht flüchtig (H., UI.; B. & Co.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (B. & Co.). — Beim Behandeln mit heißem Wasser entsteht Acetaldehyd (H., UI.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 152° (H., UI.).

## B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON$.

**1. $\Delta^2$-Oxazolin** $C_3H_5ON$ = $\begin{array}{l} H_2C — N \\ H_2C — O — CH \end{array}$.

$\Delta^2$-Thiazolin $C_3H_5NS$ = $\begin{array}{l} H_2C — N \\ H_2C\cdot S\cdot CH \end{array}$ *(S. 12)*. *B.* Man kocht $\beta$-Formamino-äthylmercaptan mit Phosphorpentoxyd in Benzol (GABRIEL, *B.* **49**, 1111). — $Kp_{747}$: 137,5—138°. — Pikrat $C_3H_5NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 150—151°.

**2. Stammkerne $C_4H_7ON$.**

1. ***$\Delta^2$-Dihydro-1.3-oxazin*** („Pentoxazolin") $C_4H_7ON$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot N \\ H_2C — O — CH \end{array}$.

$\Delta^2$-Dihydro-1.3-thiazin („Penthiazolin") $C_4H_7NS$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot N \\ H_2C — S — CH \end{array}$. *B.* Man kocht $\gamma$-Formamino-propylmercaptan mit Phosphorpentoxyd in Benzol (GABRIEL, *B.* **49**, 1114). — Öl von pyridinähnlichem Geruch. $Kp_{758}$: 174° (korr.). Mischbar mit Wasser; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — $C_4H_7NS + HCl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 197—199° unter starkem Schäumen. — Chloroplatinat. Bräunlichgelbe Krystalle. — Pikrat $C_4H_7NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 130—132°.

2. ***5-Methyl-$\Delta^2$-oxazolin*** $C_4H_7ON$ = $\begin{array}{l} H_2C — N \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot CH \end{array}$.

5-Methyl-$\Delta^2$-thiazolin $C_4H_7NS$ = $\begin{array}{l} H_2C — N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot CH \end{array}$. *B.* Beim Kochen von $\beta$-Formamino-isopropylmercaptan mit Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentasulfid in Benzol (GABRIEL, *B.* **49**, 1112). — Pyridinartig riechendes Öl. $Kp_{760}$: 143—145°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Pikrat $C_4H_7NS + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Spieße. F: 124—124,5° (Zers.).

**3. 2-Methyl-$\Delta^2$-dihydro-1.3-oxazin** $C_5H_9ON$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot N \\ H_2C — O — C\cdot CH_3 \end{array}$.

2-Methyl-$\Delta^2$-dihydro-1.3-thiazin $C_5H_9NS$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot N \\ H_2C — S — C\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 13)*. $Kp_{752}$: 175—175,5° (korr.) (GABRIEL, *B.* **49**, 1114).

**4. 3-Äthyl-$\Delta^2$(oder $\Delta^3$)-dihydro-1.2-oxazin** $C_6H_{11}ON$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C_2H_5 \\ H_2C — O — N \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C — CH=C\cdot C_2H_5 \\ H_2C — O — NH \end{array}$. *B.* Bei längerem Kochen von Äthyl-[$\gamma$-chlor-propyl]-keton mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 452). — Flüssigkeit. $Kp_{18}$: 130—131°. Färbt sich allmählich dunkelrotbraun.

### 5. Stammkerne $C_7H_{13}ON$.

1. ***6-Methyl-3-äthyl-$\Delta^2$(oder $\Delta^3$)-dihydro-1.2-oxazin*** $C_7H_{13}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot HC—O—N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C—CH{=}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot HC—O—NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-[$\gamma$-chlor-butyl]-keton mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 446). Beim Kochen von Äthyl-[$\gamma$-chlor-butyl]-ketoxim mit alkoh. Pyridin-Lösung (W.). — Flüssigkeit. Riecht acetamidartig. $Kp_{13}$: 118—119°. $D_4^{25}$: 0,9893. $n_\alpha^{25}$: 1,4904; $n_D^{25}$: 1,4939; $n_\beta^{25}$: 1,5019. Leicht löslich in Wasser. — Färbt sich am Licht gelb. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte und FEHLINGsche Lösung in der Hitze. Reagiert mit Methyljodid, Phenylisocyanat oder Benzolsulfochlorid unter Bildung öliger Produkte. — Gibt die Fichtenspanreaktion. — Pikrolonat $C_7H_{13}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 148°.

2. ***3.4-Trimethylen-tetrahydro-1.3-oxazin*** $C_7H_{13}ON$ = $H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2—CH—CH_2—CH_2 \\ \diagdown CH_2—N——CH_2—O \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem [N-Methyl-$\alpha$-pyrrolidyl]-acetaldehyd (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 263) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

3. ***5-Methyl-3.4-trimethylen-oxazolidin*** $C_7H_{13}ON$ = $H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2—CH\cdot CH(CH_3)\diagdown \\ \diagdown CH_2—N———CH_2\diagup \end{matrix}O$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem 1-Methyl-2-acetyl-pyrrolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 263) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

### 6. Stammkerne $C_8H_{15}ON$.

1. ***3.4-Tetramethylen-tetrahydro-1.3-oxazin*** $C_8H_{15}ON$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2 \\ H_2C—CH_2—N——CH_2—O \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem [N-Methyl-$\alpha$-piperidyl]-acetaldehyd (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 263) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

2. ***2.5-Dimethyl-3.4-trimethylen-oxazolidin*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot N—CH(CH_3)\diagup \end{matrix}O$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem 1-Äthyl-2-acetyl-pyrrolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 263) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

### 7. Stammkerne $C_9H_{17}ON$.

1. ***6-Methyl-3.4-tetramethylen-tetrahydro-1.3-oxazin*** $C_9H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH\cdot CH_3 \\ H_2C—CH_2—N——CH_2—O \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung $C_9H_{17}ON$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 192 bei Methyl-$\alpha$-pipecolyl-carbinol) zu (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1408).

2. ***Verbindung*** $C_9H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot N—CH_2—O \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyd (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 270) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

3. ***5-Propyl-3.4-trimethylen-oxazolidin*** $C_9H_{17}ON$ = $H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2—CH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\diagdown \\ \diagdown CH_2—N————CH_2\diagup \end{matrix}O$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 272) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}ON$.

### 1. Oxazol $C_3H_3ON$ = $\begin{matrix} HC——N \\ HC—O—CH \end{matrix}$.

**Thiazol** $C_3H_3NS$ = $\begin{matrix} HC——N \\ HC—S—CH \end{matrix}$ *(S. 15). B.* Man verreibt Formylamino-acetal mit Phosphorpentasulfid und erhitzt nach beendigter Reaktion kurze Zeit auf 160° (GABRIEL,

BACHSTEZ, *B.* **47**, 3170). — $D_4^{17}$: 1,1998 (ROSANOW, Ж. **48**, 1242). $n_D^{20}$: 1,5969 (R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R. Leitfähigkeit und Hydrolysenkonstante: BEVERIDGE, *C.* **1910** I, 736. — $C_3H_3NS + HCl + AuCl_3$. F: 258—259° (Zers.) (G., B.). — $C_3H_3NS + HgCl_2$. Erweicht bei 200° und schmilzt bei ca. 225° unter Zersetzung (G., B.). — Pikrat. Nadeln. F: 159—160° (Zers.) (G., B.).

## 2. Stammkerne $C_4H_5ON$.

1. ***5-Methyl-isoxazol*** $C_4H_5ON = \begin{matrix} HC & — & CH \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$ *(S. 16).* *B.* Aus dem Dimethylacetal (CLAISEN, *B.* **44**, 1169) oder dem Diäthylacetal (VIGUIER, *C. r.* **152**, 1492; *A. ch.* [8] **28**, 488) des Tetrolaldehyds (Ergw. Bd. I, S. 388) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser. Aus dem Oxim des Tetrolaldehyds: bei längerem Aufbewahren, rascher bei der Destillation mit Wasser (V.); beim Behandeln mit sehr verd. Natronlauge, mit 10%iger Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Kupferoxyd (CL.). Bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal (Ergw. Bd. I, S. 426) in Wasser (V., *A. ch.* [8] **28**, 506). — $Kp_{760}$: 122,1° (CL.). — Liefert beim Erwärmen mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung 1.1-Dimethyl-2-cyan-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester (Ergw. Bd. X, S. 437) (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 251). — $C_4H_5ON + CdCl_2$. Nadeln. Wird beim Erwärmen mit Wasser gespalten (CL.; V.).

**2.5-Dimethyl-isoxazoliumhydroxyd** $C_5H_9O_2N = \begin{matrix} HC & — & CH \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ *(S. 16).* — Methylschwefelsaures Salz. Liefert bei längerem Behandeln mit neutralem Kaliumoxalat 1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-acetyl-pyrrolidin (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3135; M., *A.* **411**, 248). Bei der Einw. von anthranilsaurem Natrium in Wasser entsteht 3-Methyl-2-acetonyl-chinazolon-(4) (M., B.).

2. ***4-Methyl-oxazol*** $C_4H_5ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C & — & N \\ H\overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{C}H \end{matrix}$.

**2-Chlor-4-methyl-thiazol** $C_4H_4NClS = \begin{matrix} CH_3\cdot C & — & N \\ H\overset{\|}{C}\cdot S\cdot & & \overset{\|}{C}Cl \end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen von Rhodanaceton mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (TCHERNIAC, *Soc.* **115**, 1072). — Pyridinähnlich riechendes Öl. $Kp_{754,4}$: 167—167,5°; $Kp_{14}$: 69°. $D_{15}^{15}$: 1,2992. Löslich in konz. Salzsäure.

## 3. 2.5-Dimethyl-oxazol $C_5H_7ON = \begin{matrix} HC & — & N \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

*B.* Beim Erwärmen von (nicht beschriebenem) Acetaminoaceton (dargestellt aus salzsaurem Aminoaceton beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **43**, 1286). — Pyridinartig riechendes Öl. $Kp_{755}$: 117—118° (korr.). Mit Wasser mischbar. — Gibt gut krystallisierende Salze mit Goldchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure.

**2.5-Dimethyl-thiazol** $C_5H_7NS = \begin{matrix} HC & — & N \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot S\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 18).* *B.* Man kocht salzsaures Aminoaceton mit Acetanhydrid und Natriumacetat, dampft im Vakuum ein und erhitzt den Sirup mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **43**, 1287).

## 4. 1.4-Oxido-2.6-imino-cycloheptan, 3.6-Oxido-nortropan $C_7H_{11}ON$, Formel I.

I. $\begin{matrix} H_2C & — & CH & — & CH_2 \\ | & & NH & O & CH \\ HC & — & CH & — & CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HlgHC & — & CH & — & CH_2 \\ | & & N\cdot CH_3 & O & CH \\ HC & — & CH & — & CH_2 \end{matrix}$

**8-Methyl-7-chlor-3.6-oxido-nortropan, 7-Chlor-3.6-oxido-tropan, Scopolylchlorid** $C_8H_{12}ONCl$, Formel II (Hlg = Cl). *B.* Bei gelindem Erwärmen von dl-Scopolin-hydrochlorid (S. 246) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 163). — Prismen (aus Äther). F: 38°. $Kp_8$: 102—103°. Sehr leicht löslich in Äther. Ist sehr beständig gegen hydrolytische Agenzien und gegen Reduktionsmittel. — Chloroplatinat. Prismen. F: 229—230° (Zers.).

**8-Methyl-7-brom-3.6-oxido-nortropan, 7-Brom-3.6-oxido-tropan, Scopolylbromid** $C_8H_{12}ONBr$, Formel II (Hlg = Br). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erwärmen von dl-Scopolin-hydrobromid mit Phosphorpentabromid auf 80—90° (E. SCHMIDT, *Ar.* **255**, 73; vgl. STEFFENS, *Ar.* **262** [1924], 219, 231). — Salze: SCH. — $C_8H_{12}ONBr + HBr$. Nadeln

(aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 226—227° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{12}ONBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) oder schwach rötliche Würfel. F: 211° (unter Aufschäumen). — $2C_8H_{12}ONBr + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln. F: 221—222°.

### 5. Stammkerne $C_8H_{13}ON$.

1. ***2.4.4.6-Tetramethyl-1.3-oxazin*** $C_8H_{13}ON$ = 

HC·C(CH₃)₂·N
CH₃·C——O——C·CH₃

*B.* Beim Behandeln von N-Acetyl-diacetonamin mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *A.* **409**, 320). — Öl. Riecht mentholartig. $Kp_{754}$: 144° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Das Hydrochlorid gibt krystallinische Fällungen mit Kaliumdichromat, Goldchlorid und Platinchlorid und zersetzt sich beim Verdunsten der wäßr. Lösung unter Bildung von salzsaurem Diacetonamin. — Pikrat. Tafeln und Säulen. F: 159°.

2. ***3 (oder 5) - Methyl - 5 (oder 3) - tert. - butyl - isoxazol*** $C_8H_{13}ON$ =

HC——C·CH₃
(CH₃)₃C·C·O·N
oder
HC——C·C(CH₃)₃
CH₃·C·O·N

*B.* Beim Behandeln von Acetylpinakolin (Ergw. Bd. I, S. 409) mit Hydroxylamin in Alkohol (COUTURIER, *C. r.* **150**, 928). — F: 107°.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}ON$.

### 1. 2-[β.γ-Oxido-propyl]-pyrrol, γ-[Pyrryl-(2)]-propylenoxyd $C_7H_9ON$ =

HC——CH
HC·NH·C·CH₂·HC<O>CH₂

*B.* Beim Eintropfen von γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 40) in ein auf 350—400° erhitztes Rohr bei 14 mm Druck (BAYER & Co., D. R. P. 279197; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 797). — Sirup. $Kp_{14}$: 180—185°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, Toluol und Xylol.

### 2. Derivat eines Stammkerns $C_{10}H_{15}ON$.

**Sultam der [d-Campher]-imid-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), Anhydro-[d-campher-β-sulfamid]** $C_{10}H_{15}O_2NS$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen *(S. 20)*. *B.* Aus [d-Campher]-β-sulfonsäureamid bei mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator über Calciumchlorid oder beim Kochen mit Wasser (GRAHAM, *Soc.* **101**, 754). — F: 223°. Fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —33,8° (Chloroform; c = 2). Rotationsdispersion in Chloroform-Lösung: G.

I.
O₂S———N
HC—C(CH₃)—C
C(CH₃)₂
H₂C—CH——CH₂

II.
H₂C—SO₂—N
H₂C—C———C
C(CH₃)₂
H₂C—CH———CH₂

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON$.

### 1. Stammkerne $C_7H_7ON$.

1. ***Isobenzaldoxim, Benzisoaldoxim*** $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot HC{<}_O{>}NH$.

**N-Phenyl-isobenzaldoxim** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot HC{<}_O{>}N \cdot C_6H_5$ *(S. 23)* s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 171.

**N-Benzyl-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC{<}_O{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 24)* s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 455.

**N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot HC{<}_O{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 27)* s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 560.

**Benzaldoximperoxyd** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC{<}_O{>}N \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ *(S. 27)* s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 122.

2. ***Benzoxazolin*** $C_7H_7ON$, s. nebenstehende Formel.

**Benzthiazolin (?)** $C_7H_7NS = C_6H_4<^{NH}_{S}>CH_2$ (?). *B.* Beim Schütteln von salzsaurem 2-Amino-phenylmercaptan in Äther mit 40%iger Formaldehyd-Lösung (CLAASZ, *B.* **45**, 1031; LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **53** [1931], 2654; vgl. dagegen BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3080). — Dickes, gelbes Öl. Kp: 270° (CL.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Alkohol und Ligroin (CL.). — Gibt beim Schütteln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Natriumdicarbonat in wäßrig-ätherischer Lösung eine braune Verbindung $C_7H_6NS \cdot I$(?) (s. nebenstehende Formel), die sich beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig in das Hydrojodid des Thionylindigos (Syst. No. 4629) verwandeln läßt (CL.).

**Benzthiazolin-1-dioxyd** („Sulfurylindoxyl") $C_7H_7O_2NS = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Sulfazon (S. 273) mit etwa 25%igem Ammoniak im Rohr auf 160° (CLAASZ, *B.* **49**, 618; D. R. P. 294084; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **13**, 451). — Nadeln (aus Wasser). F: 85—86° (CL., *B.* **49**, 619). $Kp_{768}$: 336° (CL., *B.* **49**, 618). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in siedendem Wasser; unlöslich in Laugen und Mineralsäuren; löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure (CL., *B.* **49**, 619). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die essigsaure Lösung unter Kühlung entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{15}O_6N_5S_3 = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C\left(N:C<^{NH}_{SO_2}>C_6H_4\right)_2$ (S. 271), bei weiterem Einleiten von nitrosen Gasen und gleichzeitigem Erwärmen erhält man Benzthiazolon-1-dioxyd (S. 270) und Dibenzthiazolinyliden-(2.2')-1.1'-bis-dioxyd (Syst. No. 4629), in wasserfreiem Medium (zum Beispiel in Benzol) bildet sich nur die letzte Verbindung (CL., *B.* **49**, 620, 1880); diese entsteht auch bei der Oxydation von Sulfurylindoxyl mit Chromsäure in siedendem Eisessig (CL., *B.* **49**, 1882). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° 2-Nitro-benzthiazolin-1-dioxyd (s. u.) (CL., *B.* **49**, 620). Beim Umsetzen mit Isatinchlorid in Benzol und Behandeln der zunächst entstehenden braunen Fällung mit verd. Natronlauge erhält man 2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-benzthiazolin-1-dioxyd (Syst. No. 4553) (CL., *B.* **49**, 1415). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° 2-Methyl-benzthiazolin-1-dioxyd (S. 211) (CL., *B.* **49**, 1414). Beim Kochen mit Acetylchlorid bezw. Chlorameisensäureäthylester in Benzol entsteht 2-Acetyl-benzthiazolin-1-dioxyd (S. 276) bezw. Benzthiazolin-[carbonsäure-(2)-äthylester]-1-dioxyd (Syst. No. 4307); bei gelindem Erwärmen mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge bildet sich 2-Benzoyl-benzthiazolin-1-dioxyd (S. 291) (CL., *B.* **49**, 1413). Beim Erhitzen mit Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid in Benzol im Rohr auf 120° bis 130° erhält man {Di-[benzthiazolinyl-(2)]-keton}-1.1'-bis-dioxyd (Syst. No. 4640) (CL., *B.* **49**, 1414). — Hydrochlorid. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Benzthiazolin-1-dioxyd in Eisessig mit Chlorwasserstoff (CL., *B.* **49**, 1408). Nadeln. F: 172° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolytisch gespalten.

**3-Acetyl-benzthiazolin-1-dioxyd** $C_9H_9O_3NS = C_6H_4<^{N(CO \cdot CH_3)}_{SO_2}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von Benzthiazolin-1-dioxyd (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (CLAASZ, *B.* **49**, 621). — Prismen (aus Essigsäure). F: 136°.

**2-Brom-benzthiazolin-1-dioxyd** $C_7H_6O_2NBrS = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CHBr$. *B.* Beim Erwärmen von Benzthiazolin-1-dioxyd (s. o.) mit der berechneten Menge Brom in Essigsäure (CLAASZ, *B.* **49**, 619). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 138° (CL., *B.* **49**, 619). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin (CL., *B.* **49**, 619). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig 2.2'-Dibrom-dibenzthiazolinyl-(2.2')-1.1'-bis-dioxyd (Syst. No. 4628) (CL., *B.* **49**, 1882).

**2.2-Dibrom-benzthiazolin-1-dioxyd** $C_7H_5O_2NBr_2S = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CBr_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzthiazolin-1-dioxyd (s. o.) mit der berechneten Menge Brom in Essigsäure (CLAASZ, *B.* **49**, 619). — Prismen (aus Essigsäure). F: 130°. Zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Monobromverbindung (s. o.).

**2-Nitro-benzthiazolin-1-dioxyd** $C_7H_6O_4N_2S = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C:NO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzthiazolin-1-dioxyd (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° (CLAASZ, *B.* **49**, 620). — Braune Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 110—112° (Zers.) (CL., *B.* **49**, 620). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure; löslich in warmer Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe (CL., *B.* **49**, 620). — Liefert beim Eintragen in 5%ige heiße Natronlauge Benzthiazolon-1-dioxyd (S. 270) (CL., *B.* **49**, 1881).

**2. 2-Methyl-benzoxazolin** $C_8H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: NH, O, CH·CH₃)

**2-Methyl-benzthiazolin-1-dioxyd** $C_8H_9O_2NS$ = $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (Claasz, *B.* **49**, 1414). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Äther, Chloroform und Aceton, löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Krystallinische Masse.

## 3. Stammkerne $C_9H_{11}ON$.

1. ***5-Phenyl-oxazolidin*** $C_9H_{11}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$.

**5-Phenyl-oxazolidin-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{12}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Methyl-phenacyl-carbamidsäureäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 373) zu (Hess, Priv.-Mitt.).

2. ***3-Methyl-phenmorpholin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 36)*. Gibt beim Behandeln mit Pyridin und Bromcyan 4-{ε-[3-Methyl-phenmorpholyl-(4)]-β.δ-pentadienyliden}-3-methyl-phenmorpholinium-bromid (s. u.) (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 384; Bayer & Co., D. R. P. 218904; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 281).

(Formel: NH, CH·CH₃, O, CH₂)

**1-[3-Methyl-phenmorpholyl-(4)]-pentadien-(1.3)-al-(5)** $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<^{N(CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO)\cdot CH\cdot CH_3}_{O\text{——————————}CH_2}$. *B.* Bei der alkal. Spaltung des Bromids der nachfolgenden Verbindung (Bayer & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 284). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 150°. Gibt bei der Kondensation mit sekundären aromatischen Aminen oder mit Tetrahydrochinolin, 3-Methyl-indolin oder 3-Methyl-phenmorpholin rote Farbstoffe.

**4-{ε-[3-Methyl-phenmorpholyl-(4)]-β.δ-pentadienyliden}-3-methyl-phenmorpholiniumhydroxyd** $C_{23}H_{26}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C_8H_7ON(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_8H_7O(CH_3)$. — Bromid $C_{23}H_{25}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-phenmorpholin (s. o.) mit Bromcyan und Pyridin (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 384; Bayer & Co., D. R. P. 218904; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 281). — Blaurote Krystalle (aus Aceton oder Essigester). F: 205° (K., Be., *J. pr.* [2] **85**, 384). Absorptionsspektrum: K., Be., *J. pr.* [2] **85**, 360. — Gibt bei der alkal. Spaltung die vorhergehende Verbindung (Bayer & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 284). — Färbt tanningebeizte Baumwolle rot (K., Be., *J. pr.* [2] **85**, 384).

**4-{δ-Oxo-η-[3-methyl-phenmorpholyl-(4)]-β.ζ-heptadienyliden}-3-methyl-phenmorpholiniumhydroxyd** $C_{25}H_{28}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_8H_7ON(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NC_8H_7O(CH_3)$. — Bromid $C_{25}H_{27}O_3N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-phenmorpholin mit β-[Furyl-(2)]-acrolein und alkoh. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (König, *J. pr.* [2] **88**, 195, 218). Ziemlich zersetzlich. F: 121°. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: K., *J. pr.* [2] **88**, 211, 219.

**4-{ε-[7-Chlor-3-methyl-phenmorpholyl-(4)]-β.δ-pentadienyliden}-7-chlor-3-methyl-phenmorpholiniumhydroxyd** $C_{23}H_{24}O_3N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{23}H_{23}O_2Cl_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 7-Chlor-3-methyl-phenmorpholin *(Hptw. Bd. XXVII, S. 37)* mit Bromcyan und Pyridin (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 385). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 241°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 360. Färbt tanningebeizte Baumwolle rot (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 385).

(Formel: HO, N, CH·CH:CH·CH:CH·NC₈H₆OCl(CH₃), CH·CH₃, Cl, O, CH₂)

**4. 3.6-Dimethyl-phenmorpholin** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 7-Chlor-3.6-dimethyl-phenmorpholin bei der Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-phenoxyaceton mit Zinn und Salzsäure (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 384). — $Kp_{11}$: 145°; $Kp_{21}$: 162°.

(Formel: CH₃, NH, CH·CH₃, O, CH₂)

4-{ε-[3.6-Dimethyl-phenmorpholyl-(4)]-β.δ-pentadienyliden}-3.6-dimethyl-phenmorpholiniumhydroxyd $C_{25}H_{30}O_3N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_6ON(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_6H_6O(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{29}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 3.6-Dimethyl-phenmorpholin mit Bromcyan + Pyridin (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 385). Dunkelrote Krystalle (aus Aceton). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 360. Färbt tanningebeizte Baumwolle rot (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 385).

7-Chlor-3.6-dimethyl-phenmorpholin $C_{10}H_{12}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.6-Dimethyl-phenmorpholin bei der Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-phenoxyaceton mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 384). — Blättchen. F: 135°.

5. **4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydro-1.3-oxazin** („Benzal-diacetonalkamin") $C_{13}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH$ / $CH_3\cdot HC$—O—$CH\cdot C_6H_5$ *(S. 38)*. *B.* Aus Diacetonalkamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 445) und Benzaldehyd beim Erwärmen in alkoh. Salzsäure auf 90° (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1979; KOHN, *B.* **49**, 250) oder unter Druck auf 110—115° (BAYER & Co., D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). — Gelbliche Flüssigkeit. $Kp_{0,03}$: 87—88°; $Kp_{0,1}$: 94—95° (H., UI.); $Kp_{16}$: 139—141° (BAYER & Co.); $Kp_{19}$: 139—140° (H., UI.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Benzaldehyd und Diacetonalkamin (H., UI.). — $C_{13}H_{19}ON + HCl$. Hygroskopische, schwach rötliche Krystalle. F: 199° (H., UI.). — Pikrat $C_{13}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (H., UI.).

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}ON$.

### 1. Stammkerne $C_7H_5ON$.

1. ***4.5-Benzo-isoxazol, α.β-Benzisoxazol, Indoxazen*** $C_7H_5ON$, s. nebenstehende Formel.

**3-Azido-α.β-benzisothiazol-1-dioxyd, Pseudosaccharinazid** $C_7H_4O_2N_4S = C_6H_4<\frac{C(N_3)}{SO_2}>N$. *B.* Aus Pseudosaccharinhydrazid (S. 267) bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 323). Beim Schütteln von Pseudosaccharinchlorid in Äther mit wäßr. Natriumazid-Lösung (SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

2. ***3.4-Benzo-isoxazol, β.γ-Benzisoxazol, Anthranil,*** Anthroxan $C_7H_5ON$, Formel I bezw. II *(S. 39)*. Ultraviolette Absorption in Alkohol, Äther, Hexan sowie in Salzsäure verschiedener Konzentration: SCHEIBER, *B.* **44**, 2411. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit wenig 3%igem Permanganat in verd. Schwefelsäure neben nicht näher untersuchten Säuren 2-Nitroso-benzaldehyd; bei Anwendung überschüssigen Permanganats entsteht 2-Nitro-benzaldehyd (BAMBERGER, FODOR, *B.* **43**, 3333, 3334). Gibt mit Anilin in Essigsäure-Alkohol eine Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$ (s. u.) (HELLER, GRÜNTHAL, *B. Sächs. Ges. Wiss.* **62**, 51; H., *C.* **1910** II, 975).

Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$. *B.* s. o. — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: ca. 172° (HELLER, GRÜNTHAL, *B. Sächs. Ges. Wiss.* **62**, 51; H., *C.* **1910** II, 975). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und kaltem Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin. — Löst sich in Salzsäure unter Umlagerung zu einer farblosen Verbindung (Nadeln; F: oberhalb 280°; löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in heißem Methanol und Essigester, sehr schwer in Benzol; sehr schwach basisch; unlöslich in Alkalilauge). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid eine Acetyl-Verbindung $C_{22}H_{17}O_2N_3$ (s. u.).

Acetylverbindung $C_{22}H_{17}O_2N_3$. *B.* s. bei der Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$. — Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (HELLER, GRÜNTHAL, *B. Sächs. Ges. Wiss.* **62**, 52; *C.* **1910** II, 975). — Leicht löslich in warmem Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in Ligroin.

**x.x.x-Tribrom-anthranil** $C_7H_2ONBr_3 = C_6HBr_3<\frac{CH}{N}>O$. *B.* Beim Kochen von x.x.x-Tribrom-anthranilsäure mit Acetanhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3941). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 145—146°. Unlöslich in Soda-Lösung.

3. *Benzoxazol* $C_7H_5ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 42)*. Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylamin in schwach alkalischer Lösung 2-Amino-benzoxazol und 2-Formamino-phenol (SKRAUP, *A.* **419**, 68, 69).

**Benzthiazol** $C_7H_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 43)*. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem o-Amino-phenylmercaptan mit Formaldehyd in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Äther und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3080; B., HUSTED, *Am. Soc.* **54** [1932], 3395; vgl. dagegen CLAASZ, *B.* **45**, 1031; LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **53** [1931], 2654). — $Kp_{760}$: 231° (korr.) (B., H.); Kp: 227—233° (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 198). Ist mit Wasserdampf flüchtig (RA., D., REI.). — Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (25% $SO_3$-Gehalt) auf dem Wasserbad Benzthiazol-sulfonsäure-(4), Benzthiazol-sulfonsäure-(6) und Benzthiazol-sulfonsäure-(7) (RA., D., REI., *J. pr.* [2] **93**, 187, 199). Beim Kochen mit Hydroxylamin-Lösung entsteht 2-Amino-benzthiazol (SKRAUP, *A.* **419**, 65).

**Benzthiazol-1-dioxyd** („Benzosulfazol") $C_7H_5O_2NS = C_6H_4<{N \atop SO_2}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 125) mit Phosphoroxychlorid und 95%iger Ameisensäure auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1252). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105—107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**3-Methyl-benzthiazoliumhydroxyd** $C_8H_9ONS = C_6H_4<{N(CH_3)(OH) \atop S}>CH$ *(S. 43)*. Die Salze des 3-Methyl-benzthiazoliumhydroxyds liefern bei mehrtägiger Einw. von Ammoniak und Aufbewahren der Lösung unter Luftzutritt 2.2'-Bis-[methyl-formyl-amino]-diphenyl-disulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 126) (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 192, 205; MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2354, 2359, 2364).

4. *[Furano-2'.3':2.3-pyridin]* $C_7H_5ON$, Formel I.

**[Thiopheno-2'.3':2.3-pyridin]** $C_7H_5NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen des Zinnchlorid-Doppelsalzes des 2-Amino-thiophens (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 136) mit 2-Nitro-thiophen, Glycerin und konz. Schwefelsäure, zuletzt auf 180° (STEINKOPF, LÜTZKENDORF, *A.* **403**, 48). — Gelbliche Flüssigkeit. Riecht intensiv nach Chinolin. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_7H_5NS + H_2Cr_2O_7$. Braunrot. Schwer löslich in Wasser. — $2C_7H_5NS + CoCl_2$(?). Blauer Niederschlag. — Pikrat $C_7H_5NS + C_6H_3O_7N_3 + C_2H_5\cdot OH$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Benzol. Gibt den Alkohol beim Erwärmen auf 100° nur langsam und unter teilweiser Zersetzung ab.

**Hydroxymethylat** $C_8H_9ONS = (HO)(CH_3)NC_5H_3<{CH \atop S}>CH$. — Jodid $C_8H_8SN\cdot I$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Methyljodid (STEINKOPF, LÜTZKENDORF, *A.* **403**, 49). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 198,5°.

## 2. Stammkerne $C_8H_7ON$.

1. *4.5-Benzo-1.3-oxazin* $C_8H_7ON$, Formel III.

**4.5-Benzo-1.3-thiazin** $C_8H_7NS$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 2-Amino-benzylchlorid mit Thioformamid (GABRIEL, *B.* **49**, 1115). — Hellgelbes, dickflüssiges Öl von chinolinartigem Geruch. $Kp_6$: 116—118°; $Kp_{767}$: 267° (unkorr.; Dunkelfärbung). Merklich löslich in Wasser, leicht in Säuren. — Bleibt im Vakuum selbst nach Monaten unverändert, verwandelt sich an der Luft oder im Exsiccator allmählich in ein zähes braunes Harz, das sich nicht mehr völlig in Wasser löst. — $C_8H_7NS + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. — $2C_8H_7NS + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat. Bräunliches Pulver. Schmilzt unter Rotfärbung bei 156—157°. — Pikrat $C_8H_7NS + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 181,5—186°.

2. *3-Methyl-α.β-benzisoxazol, 3-Methyl-indoxazen* $C_8H_7ON$, Formel V.

**6-Nitro-3-methyl-indoxazen** $C_8H_6O_3N_2$, Formel VI. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Isoamylnitrit in Natriumäthylat-Lösung (REICH, NICOLAEVA, *Helv.* **2**, 88; *Bl.* [4] **25**, 192). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

3. ***3-Methyl-β.γ-benzisoxazol, 3-Methyl-anthranil*** $C_8H_7ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 45)*. Ultraviolette Absorption in Alkohol, Äther, Hexan sowie in Salzsäure verschiedener Konzentration: SCHEIBER, *B.* **44**, 2411. — {Beim allmählichen Eintragen von Natriumnitrit .... C., *Ar.* **240**, 436}; bei vorsichtiger Ausführung der Reaktion unter Anwendung von 23%iger Salzsäure konnte als Zwischenprodukt das (nicht isolierte) 2-Nitrosohydroxylamino-acetophenon nachgewiesen werden (BAMBERGER, LUBLIN, *B.* **42**, 1688, 1695; B., *J. pr.* [2] **81**, 260; *B.* **48**, 538); bei Anwendung von verd. Schwefelsäure erhält man 2-Nitramino-acetophenon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 401), Acetophenon-diazoniumchlorid-(2), Acetophenon und geringe Mengen nicht näher beschriebener Verbindungen (B., *B.* **48**, 538, 548).

4. ***2-Methyl-benzoxazol*** $C_8H_7ON$, Formel I *(S. 46)*. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SKRAUP, *A.* **419**, 33, 40, 88.

**2-Methyl-benzthiazol** $C_8H_7NS$, Formel II *(S. 46)*. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfid mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1244, 1251). Beim Behandeln von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfoxyd (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 126) mit Phosphoroxychlorid (Z., S.). — Pikrat. F: 152—153°.

**2-Methyl-benzthiazol-1-dioxyd** („Methyl-benzosulfazol") $C_8H_7O_2NS$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_2}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 126) mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1252). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**4.6-Dibrom-2-methyl-benzthiazol** $C_8H_5NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[3.5-dibrom-2-acetamino-phenyl]-sulfid mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

5. ***4-Methyl-benzoxazol*** $C_8H_7ON$, Formel III.

**4-Methyl-benzthiazol** $C_8H_7NS$, Formel IV. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Dimethyl-o-toluidin mit Schwefel (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 221, 223). — Öl. Riecht chinolinartig. Kp: 252—253° (unkorr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Kalischmelze das Kaliumsalz des 2-Amino-m-thiokresols, das bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2.2'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 220) gibt. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (ca. 25% $SO_3$-Gehalt) auf dem Wasserbad entsteht 4-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 4333). — Die Salze werden schon an feuchter Luft hydrolysiert. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Äther. Spaltet leicht HCl ab. — Chloroaurat. Nadeln. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Blättchen. Löslich in Alkohol und Äther. — Ferrocyanid. Hellgrüne Blättchen. Unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln.

**Hydroxymethylat, 3.4-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyd** $C_9H_{11}ONS$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{S}>H$. — Jodid. *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 224). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 201—203°.

6. ***6-Methyl-benzoxazol*** $C_8H_7ON$, Formel V.

**6-Methyl-benzthiazol** $C_8H_7NS$, Formel VI *(S. 47)*. *B.* Neben anderen Verbindungen in geringer Menge beim Kochen von Dimethyl-p-toluidin mit Schwefel (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 227). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 255°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in verd. Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° 6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 4333). — $C_8H_7NS + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — $C_8H_7NS + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 193—194° (Zers.). Wird durch Wasser gespalten. — Oxalat. Prismen. Schwer löslich in Äther.

**Hydroxymethylat, 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyd** $C_9H_{11}ONS$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{S}>CH$. Zur Konstitution vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362, 2365. — *B.* Das saure Sulfat erhält man bei der Einw. von ca. 33%iger

Salpetersäure auf 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (Syst. No. 4278) auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 235). Das Jodid bildet sich beim Erwärmen von 6-Methyl-benzthiazol (s. o.) mit Methyljodid auf dem Wasserbad (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 229). — Das saure Sulfat verbraucht bei der Titration 3 Mol Alkalilauge (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 236; vgl. M., CL., AE., *Soc.* **123** [1923], 2355). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 240° 6-Methyl-benzthiazol, dessen Hydrochlorid und 6.6'-Dimethyl-dibenzthiazolyl-(2.2') (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 238). Bei der Oxydation des sauren Sulfats mit Bariumpermanganat in Gegenwart von Barytwasser in der Wärme erhält man 4-[Methyl-formyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 728)[1] (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 242). Beim Eindampfen des sauren Sulfats mit 3 Mol verd. Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Verbindung $C_9H_{11}ONS$ (s. u.) (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 238). Das Chlorid oder das Sulfat gibt bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 100° die Anhydroform des 6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylats (Syst. No. 4333) (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 244). — Chlorid $C_9H_{10}SN \cdot Cl + H_2O$. Tafeln oder Säulen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 237). Reagiert neutral gegen Lackmus und Methylorange. — Jodid $C_9H_{10}SN \cdot I$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 198—204° (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 229). — Saures Sulfat $C_9H_{10}SN \cdot O \cdot SO_3H$. Prismen (aus Alkohol). F: 203—204° (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 237). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser. — Weitere Salze: RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 238.

Verbindung $C_9H_{11}ONS$ (vielleicht 4-[Methyl-formyl-amino]-3-mercapto-toluol; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2355). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem sauren Sulfat der vorangehenden Verbindung beim Eindampfen mit 3 Mol verd. Natronlauge (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 238). — Das Natriumsalz liefert beim Versetzen mit 1 Äquivalent Säure ein rotes Öl, das beim Eindampfen mit 2 Äquivalenten Schwefelsäure das saure Sulfat des 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyds zurückliefert (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 239). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen 6-Methyl-benzthiazol (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 241). Bei längerem Aufbewahren des Natriumsalzes in Wasser unter Luftzutritt erhält man 6.6'-Bis-[methyl-formyl-amino]-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid(?) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 222) (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 239). — $NaC_9H_{10}ONS + H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Unlöslich in Äther (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 238). — $AgC_9H_{10}ONS$ (wurde nicht ganz rein erhalten). Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Methanol und Alkohol; unlöslich in Ammoniak (RA., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 241).

7. ***2.3 - Methylen - benzoxazolin*** $C_8H_7ON$, s. nebenstehende Formel.

**2.3 - Methylen - benzthiazolin** $C_8H_7NS = C_6H_4<{N \atop S}>CH$ — $CH_2$ *(S. 47)*. Die von RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 192 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] als 3.3'-Dimethyl-[di-benzthiazolin-spiran-(2.2')] $C_6H_4<{N(CH_3) \atop S}>C<{(NCH_3) \atop S}>C_6H_4$ (Syst. No. 4628) erkannt worden; die unter der gleichen Formel beschriebenen Salze (vgl. a. MÖHLAU, KROHN, *B.* **21**, 65; MÖH., KLOPFER, *B.* **31**, 3165) sind als 3-Methyl-benzthiazoliumsalze zu formulieren.

## 3. Stammkerne $C_9H_9ON$.

1. ***Isozimtaldoxim, Zimtisoaldoxim*** $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC<{ \atop O}>NH$.

**N-Phenyl-isozimtaldoxim** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC<{ \atop O}>N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$ *(S. 48)* s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 174.

2. ***2-Methyl-5.6-benzo-1.3-oxazin*** $C_9H_9ON$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus N-[2-Oxy-benzyl]-acetamid bei der Einw. von Chlorwasserstoff bei 140° oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder am bequemsten mit Phosphorpentasulfid auf 140° (GABRIEL, *A.* **409**, 324). Beim Erhitzen von O.N-Diacetyl-[2-oxy-benzylamin] im Chlorwasserstoffstrom auf 140—160° (G.). — Öl. Schmeckt beißend und riecht chinolinartig. Wurde nicht rein dargestellt. — $C_9H_9ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 134—135°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystallinische Fällung. F: 133—135°. — $2C_9H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 207—209°, bei langsamem Erhitzen gegen 200° (Zers.). — Pikrat. Blättchen. F: 187°.

---

[1]) Dort ist als Ausgangsmaterial irrtümlich die Verbindung nebenstehender Formel angenommen.

3. ***6-Methyl-2.3-methylen-benzoxazolin*** $C_9H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{O}> CH^{CH_2}$ (Formel)

**6-Methyl-2.3-methylen-benzthiazolin** $C_9H_9NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{S}> CH < ^{CH_2}$. Die Salze der unter dieser Formel beschriebenen Verbindung sind nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] als Salze des 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyds (S. 214) erkannt worden.

## 4. Stammkerne $C_{10}H_{11}ON$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-benzoxazol*** $C_{10}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon-oxim bei der BECKMANNschen Umlagerung mit Phosphorpentachlorid oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1710). — Nadeln. Riecht durchdringend. F: 28,5°. Kp: 234—236°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 139° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Wird in der Wärme leicht hydrolytisch gespalten. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Schwer löslich.

2. ***2.5.6-Trimethyl-benzoxazol*** $C_{10}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 5-Acetamino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol auf 220° (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2499). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht eigentümlich. F: 93—94°.

## 5. Stammkerne $C_{11}H_{13}ON$.

1. ***2-Isobutyl-benzoxazol*** $C_{11}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Amino-phenol mit Isovaleramid (SKRAUP, *A.* **419**, 77). — Fast farbloses Öl. $Kp_{748}$: 240°. $D^{17}$: 0,98. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 88.

2. ***2-tert.-Butyl-benzoxazol*** $C_{11}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Amino-phenol mit Trimethylessigsäureamid (SKRAUP, *A.* **419**, 77). — Öl. $Kp_{748}$: 226°. $D^{17}$: 0,9466. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 88.

## 6. Stammkerne $C_{13}H_{17}ON$.

1. ***2-n-Hexyl-benzoxazol*** $C_{13}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Amino-phenol mit Önanthsäureamid (SKRAUP, *A.* **419**, 78). — F: 19°. Kp: 282—285°. $D^{19}$: 0,944. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 88.

2. ***5-Methyl-2-phenyl-3.4-trimethylen-oxazolidin*** $C_{13}H_{17}ON$ = $H_2C <^{CH_2-CH-CH(CH_3)}_{CH_2-N-CH(C_6H_5)}> O$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem 1-Benzyl-2-acetyl-pyrrolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 263) zu (HESS, Priv.-Mitt.).

# G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}ON$.

## 1. Stammkerne $C_9H_7ON$.

1. ***5-Phenyl-isoxazol*** $C_9H_7ON$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{N} \end{matrix}$ *(S. 56)*. *B.* {Bei der Einw. von Acetylchlorid .... *B.* **24**, 131, 134)}; vgl. ZÖPFCHEN, Diss. [Kiel 1899], S. 21. — $Kp_{757}$: 256° (korr.) (Z.). — $C_9H_7ON + HgCl_2$. Nadeln (Z.; THOMASCHEWSKI, Diss. [Kiel 1900], S. 46).

**Hydroxymethylat, 2-Methyl-5-phenyl-isoxazoliumhydroxyd** $C_{10}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$. — *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei allmählichem Erwärmen äquimolekularer Mengen von 5-Phenyl-isoxazol und Dimethylsulfat auf 100°

(MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3339). — Bei der Einw. von Kaliumcyanid in Wasser auf das Sulfat oder auf das methylschwefelsaure Salz unter Kühlung erhält man α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril (M., M.). Das methylschwefelsaure Salz gibt bei der Einw. von Natronlauge oder besser bei längerem Schütteln mit Bariumcarbonat und Wasser Benzoylessigsäure-methylamid (M., M.), bei der Einw. von neutralem Kaliumoxalat in wäßr. Lösung 1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-benzoyl-pyrrolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 448) und Benzoylessigsäure-methylamid (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3152). Das methylschwefelsaure Salz liefert: beim Behandeln mit Phenol und Natriumdicarbonat in Wasser unter Kühlung Benzoylessigsäure-methyliminophenyläther (Ergw. Bd. X, S. 322); mit zimtsaurem Natrium in Wasser bei 0° Benzoylessigsäure-[methyl-cinnamoyl-amid] (Ergw. Bd. X, S. 321); mit Natriummalonat in Wasser β-Phenyl-glutaconsäure-methylimid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 407); mit Natriummalonester in siedendem Alkohol β-Methylimino-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. X, S. 440); mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung 1-Methyl-4-amino-5-benzoyl-uracil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 448) und wenig 1-Methyl-4-phenyl-uracil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 350); mit brenztraubensaurem Natrium in Wasser bei Zimmertemperatur 2.5-Dioxo-1.3-dimethyl-4-benzoyl-$\Delta^3$-pyrrolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 438); mit Natrium-acetessigester in siedendem Alkohol 6-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-5-acetyl-5.6-dihydro-[1.4-pyran] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 286); mit aminoessigsaurem Natrium in Wasser unter Eiskühlung 1-Methyl-2-phenacyl-imidazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 358) (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 565—574). — Sulfat $C_{10}H_{10}ON \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz beim Kochen mit Aceton (M., M.). Krystalle. F: 135°. — Methylschwefelsaures Salz $C_{10}H_{10}ON \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 78—80° (M., M.).

2. ***2-Phenyl-oxazol*** $C_9H_7ON = \begin{matrix} HC — N \\ \Vert \quad\ \ \Vert \\ HC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

**2-Phenyl-thiazol** $C_9H_7NS = \begin{matrix} HC — N \\ \Vert \quad\ \ \Vert \\ HC \cdot S \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 56). B.* Beim Erwärmen von Benz-amino-acetal mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3163). — Mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_9H_7NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Platten. F: 198° bis 199° (Zers.).

3. ***5-Phenyl-oxazol*** $C_9H_7ON = \begin{matrix} HC — N \\ \Vert \quad\ \ \Vert \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Form-amino-acetophenon mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3165). — Krystalle. F: 41—42°. — $2C_9H_7ON + AuCl_3$(?). Orangefarbene Nadeln. F: 149—150°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Chloroplatinat. Blaßgelbe Nadeln. Ist bei 275° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in heißem Wasser.

**5-Phenyl-thiazol** $C_9H_7NS = \begin{matrix} HC — N \\ \Vert \quad\ \ \Vert \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Formamino-acetophenon mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3164). — Pilzartig riechende Blättchen. F: 45—46°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Petroläther; fast unlöslich in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Wird beim Erwärmen mit viel Wasser gespalten. — Chromat. Gelbe Stäbchen und Nadeln (aus 10%iger Salzsäure). F: 108—109° (Zers.). — Chloroaurat. Gelbrote Platten. F: 185°. Zersetzt sich bei etwa 223°. — $2C_9H_7NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 281—282°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 138—139° (Zers.).

## 2. Stammkerne $C_{10}H_9ON$.

1. ***3-Methyl-5-phenyl-isoxazol*** $C_{10}H_9ON = \begin{matrix} HC — C \cdot CH_3 \\ \Vert \qquad \Vert \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N \end{matrix}$ *(S. 57). B.* In geringer Menge beim Erhitzen der beiden isomeren Formen der 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) vom Schmelzpunkt 157° oder 189° (Syst. No. 4309) oder beim Kochen der Säure vom Schmelzpunkt 157° mit konz. Salzsäure (BETTI, ALESSANDRI, *G.* **45** I, 467, 469). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67—68°. Kp: 265—270°. Mit Wasserdampf flüchtig.

2. ***2-Methyl-5-phenyl-oxazol*** $C_{10}H_9ON = \begin{matrix} HC — N \\ \Vert \quad\ \ \Vert \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

(WOLFHEIM, *B.* **47**, 1442). Beim Erhitzen von ω-Acetamino-acetophenon mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **43**, 1284). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). F: 58—59° (G.), 58—60° (W.). $Kp_{748}$: 255,5° (korr.) (G.). Mit Wasserdampf flüchtig (G.). Schwer löslich in warmem Wasser; leicht löslich in Salzsäure (G.). — Chromat. Tafeln. Schwer löslich (G.).

**2-Methyl-5-phenyl-thiazol** $C_{10}H_9NS = \begin{matrix} HC—N \\ \| \quad \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Acetamino-acetophenon mit Phosphorpentasulfid auf 170° und folgenden Aufkochen der Schmelze mit verd. Natronlauge (GABRIEL, *B.* **43**, 1284). — Blaßgelbe Krystalle. Riecht besonders in der Wärme süßlich pyridinartig. F: 81°. — Hydrochlorid. Nadeln. — Chromat. Orangegelbe Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). F: 108° (Dunkelrotfärbung). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — $2C_{10}H_9NS + 2HCl + PtCl_4$. Sintert bei 200° und zersetzt sich bei ca. 210°. — Pikrat. Prismen (aus Alkohol). F: 255—256°. Schwer löslich.

3. ***5-Methyl-2-phenyl-oxazol*** $C_{10}H_9ON = \begin{matrix} HC—N \\ \| \quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von Benzaminoaceton mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *B.* **43**, 1285). — Öl. $Kp_{734}$: 254—255° (korr.). — $C_{10}H_9ON + HCl$. Prismen und Tafeln. Verflüchtigt sich langsam beim Stehen an der Luft. — Chloroplatinat. Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich gegen 218°.

**5-Methyl-2-phenyl-thiazol** $C_{10}H_9NS = \begin{matrix} HC—N \\ \| \quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaminoaceton mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid auf 170° und folgenden Aufkochen der Schmelze mit verd. Natronlauge (GABRIEL, *B.* **43**, 1286). — Gelbliche Flüssigkeit. Riecht chinolinähnlich. $Kp_{750}$: 283,5° (korr.). — $2C_{10}H_9NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Platten. Zersetzt sich bei 245°. Schwer löslich.

4. ***Anhydro-[8-oxy-1-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin]*** $C_{10}H_9ON$, Formel I.

I. (O——N, C, $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$) II. ($O_2S$——N, C, $CCl_2$, CHCl, $CCl_2$)

**Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)]**[1] $C_{10}H_4O_2NCl_5S$, Formel II. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Naphthsultam (S. 220) in Eisessig mit Chlor ohne Kühlung (ZINCKE, *A.* **411**, 211). Aus der labilen, gelben Form der Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 221) beim Behandeln mit Chlor in Eisessig (Z., *A.* **411**, 209). — Nadeln und Prismen mit Krystallbenzol (aus Benzol), die beim Aufbewahren an der Luft verwittern; Tafeln (aus Eisessig). F: 211° (Z., *A.* **411**, 212). Löslich in heißem Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther; löslich in alkoh. Kalilauge mit grünblauer Farbe (Z., *A.* **411**, 212). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2.4-Dichlor-naphthsultam (S. 220) (Z., *A.* **411**, 212). Beim Behandeln mit Pyridin oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig entsteht Anhydro-[2.3.4.4-tetrachlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 222) (Z., *A.* **411**, 210, 212). Beim Kochen mit 2 Tln. krystallisiertem Natriumacetat und 5 Tln. Eisessig entsteht Anhydro-[3-chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (Syst. No. 4300) (Z., *A.* **412**, 100). Zugabe von konz. Natriumdisulfit-Lösung zur kochenden Eisessig-Lösung bewirkt Abscheidung von Natriumchlorid und 2.3.4-Trichlor-naphthsultam (S. 221) (Z., *A.* **411**, 206, 212). Scheidet aus Kaliumjodid in Eisessig Jod ab (Z., *A.* **411**, 212). Gibt bei gelindem Erwärmen mit 1,5 Tln. Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-phenylimino-tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 284), bei weiterer Einw. von Anilin entsteht Anhydro-[3-chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1)-sulfonsäure-(5)] (Syst. No. 4383) (Z., *A.* **411**, 201, 213, 215).

## 3. Stammkerne $C_{11}H_{11}ON$.

1. ***2-Methyl-6-phenyl-1.3-oxazin*** $C_{11}H_{11}ON = \begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot N \\ \| \qquad \| \\ C_6H_5\cdot C—O—C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-Acetamino-propiophenon mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *A.* **409**, 313). — Öl von charakteristischem Geruch. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Nadeln oder Stäbchen (aus Aceton). Schmeckt beißend. F: 171—172°. Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung entsteht das Hydrochlorid des γ-Amino-α-acetoxy-α-phenyl-α-propylens.

[1]) In der Originalliteratur fälschlich als „Pentachlortetrahydronaphthsultam" bezeichnet.

2. ***6-Methyl-2-phenyl-1.3-oxazin*** $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC\cdot CH_2\cdot N \\ CH_3\cdot C—O—C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Erhitzen von N-[γ-Oxo-butyl]-benzamidchlorid(?) (Ergw. Bd. IX, S. 103) auf 180° unter 5 mm Druck (GABRIEL, *A.* **409**, 316). — Öl. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Stäbchen (aus Aceton). Schmeckt beißend. F: 148—149° (Dunkelrotfärbung). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 175°. Geht beim Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol in das Pikrat des β-Oxy-δ-amino-β-butylen-benzoats (Ergw. Bd. IX, S. 92) über.

3. ***2-Methyl-5-p-tolyl-oxazol*** $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC — N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Acetamino-4-methyl-acetophenon mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3562). — Flitter und Blättchen (aus Petroläther). F: 58° bis 59°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, kaum in heißem Wasser. — Wird an der Luft braun und schmierig. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelrote Prismen. F: 195° (Zers.). Verwittert an der Luft.

**2-Methyl-5-p-tolyl-thiazol** $C_{11}H_{11}NS = \begin{array}{c} HC — N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Acetamino-4-methyl-acetophenon mit Phosphorpentasulfid auf 170—180° (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3563). — Fast farblose Blättchen (aus Petroläther). Riecht lauchartig und aromatisch. F: 81—82°. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{11}H_{11}NS + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 195—196° (Braunfärbung). — $C_{11}H_{11}NS + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 129—131° und schäumt gegen 190° unter Schwärzung auf. — $2C_{11}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Sintert oberhalb 185°. F: 202—203° (Zers.).

4. ***2.4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol*** $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C — N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Acetamino-propiophenon mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3166). — Riecht jasminartig. F: 51—52°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heißem Wasser. — Chromat. Orangefarbene Nadeln. F: 100—101° (Zers.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. F: ca. 240° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172,5°.

**2.4-Dimethyl-5-phenyl-thiazol** $C_{11}H_{11}NS = \begin{array}{c} CH_3\cdot C — N \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Acetamino-propiophenon mit Phosphorpentasulfid auf 140° (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3167). — Dickes Öl. Riecht rosenölartig. $Kp_{755}$: 270—271°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Chromat. Fleischrote Nadeln. F: 105—106°. — $2C_{11}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. F: 239—240° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5—156,5°.

5. ***4.5-Dimethyl-2-phenyl-oxazol*** $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C — N \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-phenyl-oxazolin (Syst. No. 4403) mit Zinkstaub und Wasser (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 904). — Kümmelartig riechende Krystalle. F: 50—55°. $Kp_{11}$: 147°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol, Essigester und Benzol, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Säuren gut krystallisierende Salze.

## 4. Stammkerne $C_{13}H_{15}ON$.

1. ***4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-1.3-oxazin*** $C_{13}H_{15}ON = \begin{array}{c} HC\cdot C(CH_3)_2\cdot N \\ CH_3\cdot C—O—C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzoyl-diacetonamin (Ergw. Bd. IX, S. 103) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *A.* **409**, 317). — Öl. Schmeckt beißend und riecht ähnlich dem Bergamottöl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Zerfällt bei der Destillation in Benzonitril und Mesityloxyd(?). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Wasser entsteht das Hydrochlorid des O-Benzoyl-diacetonamins (Ergw. Bd. IX, S. 92). — $C_{13}H_{15}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 174°. Verflüchtigt sich bei 100° allmählich. — Chromat. Orangegelber Niederschlag. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 195°.

2. ***3-Isobutyl-5-phenyl-isoxazol*** $C_{13}H_{15}ON = \begin{array}{c} HC — C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-isovaleryl-acetylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 208) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 591). — Fast farbloses Öl. $Kp_{13}$: 172°.

3. ***2-Cyclohexyl-benzoxazol*** $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenol mit Hexahydrobenzamid (SKRAUP, *A.* **419**, 79). — Krystalle. F: 37—38°. $Kp_{744}$: 298°. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 88.

$C_6H_4<^{N}_{O}>C\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$

## 5. Stammkerne $C_{14}H_{17}ON$.

1. ***3-tert.-Butyl-5-benzyl-isoxazol*** $C_{14}H_{17}ON$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot C(CH_3)_3\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Neben 5-tert.-Butyl-3-benzyl-isoxazol (s. u.) beim Kochen von Trimethylacetyl-phenylacetyl-methan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 370) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1703). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 63°.

2. ***5-tert.-Butyl-3-benzyl-isoxazol*** $C_{14}H_{17}ON$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. Durch Reduktion von 5-tert.-Butyl-3-[α-brombenzyl]-isoxazol mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (KOHLER, RAS, *Am. Soc.* **41**, 1704). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 51° (K., R.).

**5-tert.-Butyl-3-[α-brom-benzyl]-isoxazol** $C_{14}H_{16}ONBr$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot CHBr\cdot C_6H_5\\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von β-Nitro-δ-oxo-ε.ε-dimethyl-α-phenyl-α-hexylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 201) in Eisessig mit Bromwasserstoff bei 0° (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1699, 1704). — Nadeln (aus Methanol). F: 77—78°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad 5-tert.-Butyl-3-benzyl-isoxazol.

3. ***3-n-Amyl-5-phenyl-isoxazol*** $C_{14}H_{17}ON$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-capronyl-acetylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 209) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 590). — Gelbliche Krystalle. F: 25—26°. $Kp_{13}$: 186—187°. Löslich in Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Hydroxylamin ab.

# H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON$.

## 1. Stammkerne $C_{10}H_7ON$.

1. ***Stammkern*** $C_{10}H_7ON$, Formel I.

I. (O—NH, Naphthalinring) II. ($O_2S$—NH, Naphthalinring)

**Sultam der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8), Naphthsultam** $C_{10}H_7O_2NS$, Formel II *(S. 59)*. Gibt bei Einw. von Chlor je nach den Bedingungen 2.4-Dichlor-naphthsultam (s. u.), die labile gelbe Form der Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-1.4-dihydronaphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 221) oder Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) (ZINCKE, *A.* **411**, 197, 204, 207, 211).

**N-Acetyl-naphthsultam** $C_{12}H_9O_3NS = C_{10}H_6<^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{SO_2}$ *(S. 60)*. Blättchen (aus Eisessig). F: 188—189° (ZINCKE, *A.* **411**, 203). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig. — Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure oder mit Alkalilauge wird Naphthsultam zurückgebildet.

**2.4-Dichlor-naphthsultam** $C_{10}H_5O_2NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Naphthsultam in Eisessig ohne Kühlung (ZINCKE, *A.* **411**, 204). Bei der Reduktion von Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) mit Zinnchlorür oder von Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-1.4-dihydronaphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 221) mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit (Z., *A.* **411**, 209, 212). — Blättchen (aus Zinnchlorür enthaltendem Eisessig). F: 195° (Z., *A.* **411**, 205). Löslich in heißem Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther; löslich in verd. Natronlauge

($O_2S$—NH, Cl, Cl)

mit gelber Farbe (Z., *A.* **411**, 205). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,32) Anhydro-[3-chlor-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 287) (Z., *A.* **411**, 205; **412**, 95). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (Z., *A.* **411**, 205).

**N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthsultam** $C_{12}H_7O_3NCl_2S = C_{10}H_4Cl_2\langle{}^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{SO_2}$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dichlor-naphthsultam (s. o.) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **411**, 205). — Blättchen (aus Eisessig). F: 170°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol unlöslich in Alkalilauge.

**2.3.4-Trichlor-naphthsultam** $C_{10}H_4O_2NCl_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Zusatz von konz. Natriumdisulfit-Lösung zu einer siedenden Lösung von Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **411**, 206). Beim Erwärmen von Anhydro-[2.3.4.4-tetrachlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 222) mit Zinnchlorür-Lösung in Eisessig (Z., *A.* **411**, 206). — Nadeln (aus Eisessig). F: 235° (Z., *A.* **411**, 206). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzol, löslich in Eisessig (Z., *A.* **411**, 206). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig Anhydro-[2.3-dichlor-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 287) (Z., *A.* **411**, 207; **412**, 97). Beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bildet sich Anhydro-[2.3.4.4-tetrachlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (Z., *A.* **411**, 207). Gibt keine Acetylverbindung (Z., *A.* **411**, 206). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich (Z., *A.* **411**, 206).

$O_2S$—NH; Cl; Cl; Cl

**2.4-Dinitro-naphthsultam** $C_{10}H_5O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 60*). *B.* Bei längerem Behandeln von Naphthsultam mit Salpetersäure (D: 1,2) (ZINCKE, *A.* **416**, 75). — Gelbe Tafeln (aus Wasser), bräunlichgelbe Tafeln und Prismen (aus Eisessig). F: 258° (unter Schäumen). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Essigsäureanhydrid, löslich in heißem Eisessig. — Ammoniumsalz. Goldglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser. — Bleisalz. Gelber Niederschlag. Kaum löslich.

$O_2S$—NH; $NO_2$; $NO_2$

Die von DANNERTH (*Am. Soc.* **29**, 1323) als Mononitronaphthsultam $C_{10}H_6O_4N_2S$ beschriebene Verbindung war nach ZINCKE (*A.* **416**, 66) 2.4-Dinitro-naphthsultam.

2. ***Anhydro-[8-oxy-1-oximino-1.4-dihydro-naphthalin]*** $C_{10}H_7ON$, Formel I.

**Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)]**[1]) $C_{10}H_4O_2NCl_3S$, Formel II.

I. O—N; C; CH; CH; C $H_2$ II. $O_2S$—N; C; CCl; CH; C $Cl_2$

Labile, gelbe Form. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Naphthsultam in Chloroform ohne Kühlung (ZINCKE, *A.* **411**, 207). — Gelbe Nadeln und Prismen (aus Chloroform); gelbe Tafeln mit Krystallbenzol (aus Benzol), die an der Luft verwittern. F: 195°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig. Unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Alkalilauge. — Verwandelt sich beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig in die farblose Form (s. u.). Färbt sich im gepulverten Zustand am Sonnenlicht grünlich; beim Aufbewahren im Dunkeln oder beim Erhitzen auf 100° verschwindet die Färbung wieder.

Stabile, farblose Form. *B.* Aus der labilen Form beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig (Z., *A.* **411**, 208). — Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 252° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Alkalilauge. Färbt sich schon im zerstreuten Tageslicht violett bis blau; diese Färbung geht beim Aufbewahren im Dunkeln oder bei Wasserbadtemperatur wieder zurück. Genügend hoch erhitzt, färbt es sich nicht im Sonnenlicht.

Das chemische Verhalten beider Formen ist im allgemeinen dasselbe: Setzt beim Behandeln mit Kaliumjodid in Eisessig Jod in Freiheit. Beim Behandeln mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit entsteht 2.4-Dichlor-naphthsultam (S. 220). Die labile, gelbe Form gibt bei der Einw. von Chlor in Eisessig Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218); die stabile, farblose Form reagiert mit Chlor sehr träge. Bei der Einw. von Anilin erhält man Anhydro-[3-chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1)-sulfonsäure-(5)] (Syst. No. 4383).

[1]) In der Originalliteratur fälschlich als „Trichlordihydronaphthsultam" bezeichnet.

**Anhydro-[2.3.4.4-tetrachlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)]** $C_{10}H_3O_2NCl_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) beim Behandeln mit Pyridin oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig (ZINCKE, *A.* **411**, 210). — Nadeln (aus Eisessig). F: 254°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform. — Setzt beim Behandeln mit Kaliumjodid in Eisessig Jod in Freiheit. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit 2.3.4-Trichlor-naphthsultam (S. 221). Löslich in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge unter Zersetzung mit grünlichblauer Farbe. Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol oder Essigsäure Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-phenylimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 284).

## 2. 5'-Methyl-[furano-3'.2':2.3-indol] $C_{11}H_9ON$, Formel I.

**5'-Methyl-[thiopheno-3'.2':2.3-indol]** („Indolthiotolen") $C_{11}H_9NS$, Formel II. *B.* Bei der trocknen Destillation von Indolthiotolencarbonsäure (Syst. No. 4310) mit Kalk (BENARY, BARAVIAN, *B.* **48**, 602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Ist luftempfindlich. Gibt eine schwache rote Fichtenspanreaktion.

**N-Nitrosoderivat** $C_{11}H_8ON_2S = SC_{11}H_8N\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Natriumnitrit in Eisessig (BENARY, BARAVIAN, *B.* **48**, 603). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°.

## 3. 3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-styryl-isoxazol $C_{12}H_{11}ON$ =

$HC\!-\!C\cdot CH_3 / C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C\cdot O\cdot N$ oder $HC\!-\!C\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 / CH_3\cdot C\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Kochen von Cinnamoylaceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 379) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (LAMPE, MIŁOBĘDZKA, *B.* **46**, 2239; RYAN, DUNLEA, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32** Section B, 5; *C.* **1913** II, 2039). — Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 88° (R., D.), 92—94° (L., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Äther; unlöslich in Kalilauge (R., D.).

## 4. 3-Phenyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':4.5-isoxazol], 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-isoxazol $C_{13}H_{13}ON$ =

$H_2C\cdot CH_2\cdot C\!-\!C\cdot C_6H_5 / H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 380) mit Hydroxylamin-Zinkchlorid in Alkohol (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 420). Aus dem Monoxim des 1-Benzoyl-cyclohexanons beim Umkrystallisieren aus Alkohol, beim Kochen mit Essigsäure oder bei der Einw. von Phenylisocyanat in Petroläther (B.). — Braungelbe Prismen. F: 67°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther.

# J. Stammkerne $C_nH_{2n-15}ON$.

## 1. Stammkerne $C_{12}H_9ON$.

1. *3.4;5.6-Dibenzo-1.2-oxazin* $C_{12}H_9ON$, Formel III.

**3.4;5.6-Dibenzo-1.2-thiazin-1-dioxyd, Sultam der 2'-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(2)** („Biphenylensultam") $C_{12}H_9O_2NS$, Formel IV. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-anilid beim Diazotieren mit Natriumnitrit in Salzsäure + Essigsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2700). Aus Phenylbenzsulfontriazin (Formel V; Syst. No. 4671) beim Schütteln mit Natronlauge und Kupferpulver (U., G., *B.* **43**, 2700). — Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, leicht

in Äther, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und heißem Wasser. Löslich in Ammoniak und Alkalilaugen mit gelblicher Farbe und schwach bläulicher Fluorescenz.

**Sultam der 2′-Methylamino-diphenyl-sulfonsäure-(2)** $C_{13}H_{11}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-methylanilid beim Diazotieren in Salzsäure + Essigsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (ULLMANN, GROSS, *B.* 43, 2702). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 112°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

$SO_2 \cdot N(CH_3)$

2. ***2.3;5.6-Dibenzo-1.4-oxazin, Phenoxazin (Phenazoxin)*** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 62)*. *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit 2-Amino-phenol und salzsaurem 2-Amino-phenol im Kohlendioxyd-Strom auf 220—230° (KEHRMANN, NEIL, *B.* 47, 3107). Beim Erhitzen von 2-Aminophenol und salzsaurem 2-Amino-phenol im Kohlendioxyd-Strom auf 200—240° (K., N., *B.* 47, 3108). Aus 10-Acetyl-phenoxazin beim Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (K., BOUBIS, *B.* 50, 1663). — Die rotviolette Farbe der Lösung in Schwefelsäure geht auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd in verdünnter saurer Lösung in Gelblichrot, in konz. saurer Lösung in Grünlichgelb über (K., *A.* 414, 161). — Wird von rauchender Schwefelsäure zersetzt (K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1884, 1893).

NH, O

Salze vom Typus nebenstehender Formel, Phenazoxoniumsalze. Zur systematischen Behandlung vgl. „Leitsätze", § 47, Regel B *(Hptw. Bd. I, S. 45)*. Zur Konstitution der Salze vgl. die Einleitung zu 2-Amino-phenoxazin *(Hptw. Bd. XXVII, S. 368)*. — Absorptionsspektrum des Sulfats in konz. Schwefelsäure und Eisessig-Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 50, 1668; vgl. a. K., BOUBIS, *B.* 50, 1663; K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1884, 1893.

N, O, Ac

Perchlorat $[C_{12}H_8ON]ClO_4$. *B.* Aus Phenoxazin bei Einw. von Wasserstoffperoxyd in eisgekühlter 70%iger Perchlorsäure (KEHRMANN, BOUBIS, *B.* 50, 1663). Braune Krystalle. Explosiv. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe; beim Verdünnen mit Eis wird die Lösung erst weinrot und dann unter Bildung eines teilchinoiden Salzes rotviolett.

**2-Chlor-4-nitro-phenoxazin** $C_{12}H_7O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit 2-Amino-phenol und Natriumacetat in Alkohol (ULLMANN, SANÉ, *B.* 44, 3734). — Violette Nadeln. F: 192°. Zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in siedendem Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in alkoh. Natronlauge mit kornblumenblauer Farbe.

$NO_2$, NH, O, Cl

**2.4-Dinitro-phenoxazin** $C_{12}H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 63)*. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 4.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit 2-Amino-phenol in Gegenwart von Natriumnitrat (ULLMANN, SANÉ, *B.* 44, 3735). Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 2-Amino-phenol beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 70° (MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 295). Aus 2′.4′.6′-Trinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-diphenylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 111) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (M., B.). Aus N-Acetyl-2′.4′.6′-trinitro-2-oxy-diphenylamin beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (M., B.). — F: 215° (U., S.; M., B.). Löslich in siedendem Alkohol mit goldgelber Farbe; löslich in wäßrig-alkoholischen Alkalilaugen mit violetter Farbe (M., B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die allmählich über Violett in Schmutzigblau übergeht (M., B.).

$NO_2$, NH, O, $NO_2$

**6-Chlor-2.4-dinitro-phenoxazin** $C_{12}H_6O_5N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 4-Chlor-2-amino-phenol beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 298). Aus 5-Chlor-2′.4′.6′-trinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-diphenylamin beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (M., B.). — Ziegelrote bis dunkelrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe. Die kalte alkoholische Suspension färbt sich auf Zusatz von wenig Kalium- oder Natriumhydroxyd violett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert aus. — Liefert beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig bei 12—15° 6-Chlor-2.4.7-trinitrophenoxazin (S. 224).

$NO_2$, Cl, NH, O, $NO_2$

**6.8 - Dichlor - 2.4 - dinitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_5N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und salzsaurem 4.6-Dichlor-2-amino-phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung bei 50° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 303). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). Löslich in alkoh. Alkalilaugen mit rotstichig violetter Farbe. Sehr schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlich violetter Farbe.

**6.8 - Dibrom - 2.4 - dinitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_5N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und salzsaurem 4.6-Dibrom-2-amino-phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 304). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Die kalte alkoholische Suspension gibt beim Versetzen mit Alkalilauge eine rotstichig violette Lösung. Sehr schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

**2.4.6 - Trinitro - phenoxazin** $C_{12}H_6O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 4-Nitro-2-amino-phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 299). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Die Lösung in alkal. Alkohol ist bordeauxfarben. — Liefert beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig bei 15—25° 2.3.5.7-Tetranitro-phenoxazin.

**2.4.7 - Trinitro - phenoxazin** $C_{12}H_6O_7N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 63)*. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 5-Nitro-2-amino-phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung bei 70° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 301). — Löst sich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe. — Liefert beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig bei 8—20° 2.4.5.7-Tetranitro-phenoxazin.

**3-Chlor-1.5.7-trinitro-phenoxazin** $C_{12}H_5O_7N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 4-Chlor-6-nitro-2-amino-phenol in warmer alkalisch-alkoholischer Lösung (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 305). — Hellbraune Blättchen (aus Eisessig). Die alkoh. Suspension geht auf Zusatz von Alkalilauge mit violetter Farbe in Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlich-orangeroter Farbe; auf Zusatz von Wasser fallen orangegelbe Flocken aus.

**8 - Chlor - 2.4.6 - trinitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_7N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und 6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung bei 70° bis 75° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 307). — Rötlichbraune Krystalldrusen (aus Eisessig). Die kalte alkoholische Suspension gibt beim Zusatz von Kaliumhydroxyd eine rotstichig violette bis bordeauxrote Lösung. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

**6-Chlor-2.4.7-trinitro-phenoxazin** $C_{12}H_5O_7N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol und 2.4.6-Trinitro-anisol in heißer alkalisch-alkoholischer Lösung (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 308). Aus 6-Chlor-2.4-dinitro-phenoxazin (S. 223) beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig bei 12—15° (M., B.). — Granatrote, Krystallessigsäure enthaltende Nadeln (aus Eisessig). Die alkoh. Suspension gibt bei Zusatz von Alkalihydroxyd eine blaue Lösung. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig bläulichroter Farbe.

**1.3.5.7 - Tetranitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-anisol, Pikraminsäure und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol im Rohr auf ca. 130° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 311). — Dunkelbraune oder stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). Gibt, in kaltem Alkohol oder Aceton suspendiert, bei Zusatz von Alkalihydroxyd eine bläulichrote Lösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

**2.3.5.7 - Tetranitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-phenoxazin beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 313). — Rotbraune, Krystallessigsäure enthaltende Blättchen (aus Eisessig). Wird beim Trocknen bei 155° orangerot. Die alkoholische Suspension gibt beim Versetzen mit Alkalilauge eine grünlichblaue Lösung. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

**2.4.5.7 - Tetranitro - phenoxazin** $C_{12}H_5O_9N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 63)*. *B.* Aus 2.4.7-Trinitro-phenoxazin beim Behandeln mit 85%iger Salpetersäure in Eisessig in der Kälte (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 310). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Die kalte alkoholische Suspension gibt mit Alkalilauge eine grünlichblaue Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe.

**2.3; 5.6-Dibenzo-1.4-thiazin, Phenthiazin, „Thiodiphenylamin“** $C_{12}H_9NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 63)*. *B.* Aus Diphenylamin und Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 135—160° (ACKERMANN, D. R. P. 222879; *C.* **1910** II, 255; *Frdl.* **10**, 144), in Gegenwart von Antimontrichlorid, Ferrichlorid, Cuprojodid oder Schwefeljodid bei 160—180° (A., D. R. P. 224348; *C.* **1910** II, 608; *Frdl.* **10**, 144), von Jod bei 180—190° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 11), von Jod in 1.2-Dichlor-benzol beim Kochen (A., D. R. P. 237771; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 146). Aus Phenazthioniumperchlorat (s. u.) beim Behandeln mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure oder in Ameisensäure (PUMMERER, GASSNER, *B.* **46**, 2322). — F: 180° (KN.).

Durch Oxydation mit konz. Schwefelsäure erhält man „halbchinoides“ Phenazthioniumsulfat, bei nachfolgendem Zusatz von Wasserstoffperoxyd eine grüne Lösung des „holochinoiden“ Phenazthioniumsulfats (KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 2978). Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberacetamid in siedendem Alkohol oder mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol Dithiotetraphenylhydrazin (S. 227) (PESCI, *G.* **46** I, 103, 106). Bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol in Gegenwart von Anilin entsteht o.o-Thiodiphenochinonanil (S. 255) (PE., *G.* **46** I, 107). Bei der Einw. einer konz. Lösung von Brom in Äther oder Eisessig im Überschuß bei Zimmertemperatur erhält man Phenazthioniumperbromid (S. 226) (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 322). Liefert beim Behandeln mit Jod in Chloroform „halbchinoides“ Phenazthioniumperjodid (S. 226) (PUMMERER, GASSNER, KE., D., *B.* **48**, 320, 323; *B.* **46**, 2320). Gibt mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin und x.x.x-Trichlorphenthiazin-9-oxyd (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1118, 1564). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Suspension in Eisessig entsteht 2.7-Dinitro-phenthiazin (KE., NOSSENKO, *B.* **46**, 2817). Liefert beim Kochen mit Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferjodid in überschüssigem Brombenzol 10-Phenyl-phenthiazin (BARNETT, SM., *Soc.* **97**, 364). Beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender Natronlauge erhält man 2.7-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin (Syst. No. 4330) (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1243). Beim Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel auf 105° entsteht 2.3;6.7-Diphthalyl-phenthiazin (S. 352) (SCH., SE., *B.* **44**, 1244).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_9NS + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. F: 124,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1348).

**Phenazthioniumhydroxyd** $C_{12}H_9ONS$, s. nebenstehende Formel *(S. 65.)* Zur Konstitution der Salze vgl. die Einleitung zu 2-Amino-phenoxazin, *Hptw. Bd. XXVII, S. 368.* — Absorptionsspektrum in Säuren verschiedener Konzentrationen: PUMMERER, ECKERT, GASSNER, *B.* **47**, 1503; KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 2980; K., SANDOZ, *B.* **50**, 1678. — Chlorid $C_{12}H_8NS\cdot Cl$. Gibt beim Kochen mit Salzsäure ein nicht näher untersuchtes Gemisch von x-Chlor- und x.x-Dichlor-phenthiazin, das beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig x-Chlor-x.x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 230) liefert; mit Bromwasserstoffsäure erhält man Bromderivate des Phenthiazins (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1115; NOLAN, SM., *Soc.* **103**, 345).

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumperchlorat mit 1 Mol Phenthiazin und 1 Mol Perchlorsäure, „halbchinoides“ Phenazthioniumperchlorat $C_{12}H_8NS\cdot ClO_4 + C_{12}H_9NS + HClO_4$. *B.* Aus dem „halbchinoiden“ Phenazthioniumsulfat in verd. Schwefelsäure bei Zusatz von Perchlorsäure (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 323). — Graugrüne Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenazthioniumperchlorat $C_{12}H_8NS\cdot ClO_4$. *B.* Aus Phenthiazin-9-oxyd und 70%iger Perchlorsäure (PUMMERER, GASSNER, *B.* **46**, 2322; KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 320, 323). — Violettbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe; die Lösung reagiert neutral, trübt sich aber rasch und reagiert dann sauer; leicht löslich in konz. Salzsäure und Ameisensäure mit rotbrauner Farbe (P., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und starker Perchlorsäure mit gelblichgrüner Farbe (K., D.). — Gibt beim Behandeln mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure oder in Ameisensäure Phenthiazin (P., G.).

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumbromid mit 1 Mol Phenthiazin und 1 Mol Bromwasserstoff, „halbchinoides" Phenazthioniumbromid $C_{12}H_8NS \cdot Br + C_{12}H_9NS + HBr$ *(S. 65)*. Gibt bei Einw. von überschüssigem Brom bei Zimmertemperatur Phenazthioniumperbromid (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 319, 322). Bildet beim Behandeln mit $NaHSO_3$-Lösung Phenthiazin zurück.

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumbromid mit 1 Mol Brom, Phenazthioniumperbromid $C_{12}H_8NS \cdot Br + 2Br$. *B.* Aus Phenthiazin beim Schütteln mit überschüssigem Brom in Äther oder Eisessig bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 319, 322). — Hellbräunlichrote Blättchen mit bläulichem Oberflächenschimmer. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bräunlich blutroter Farbe (K., D.). — Geht in wäßr. Lösung allmählich in Phenthiazon (S. 251) über (K., D.). Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung Phenthiazin (K., D.). Liefert beim Schütteln mit alkoh. Ammoniak Phenthiazim (Syst. No. 4344) und andere Produkte (K., *B.* **49**, 2831). Beim Behandeln mit alkoh. Dimethylamin-Lösung erhält man je nach den Versuchsbedingungen Methylenblaubromid (K., *B.* **49**, 54, 2832), 2-Methylamino-phenazthioniumbromid, 2-Dimethylamino-phenazthioniumbromid (Syst. No. 4344) und nicht näher beschriebenes Bromphenthiazon (K., *B.* **49**, 2832).

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumjodid mit 1 Mol Phenthiazin, 1 Mol Jod und 1 Mol Jodwasserstoff, „halbchinoides" Phenazthioniumperjodid $C_{12}H_8NS \cdot I + C_{12}H_9NS + 2I + HI$. *B.* Aus Phenthiazin beim Behandeln mit Jod in Chloroform unter Kühlung (PUMMERER, GASSNER, *B.* **46**, 2321; KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 323). — Schwarzbraune Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton mit brauner Farbe (P., G.). Die Aceton-Lösung wird beim Erwärmen oder durch Zusatz von Natronlauge entfärbt (P., G.).

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumsulfat mit 1 Mol Phenthiazin, „halbchinoides" Phenazthioniumsulfat $C_{12}H_8NS \cdot O \cdot SO_3H + C_{12}H_9NS$. *B.* Aus Phenthiazin und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 325). — Schwarzglänzende Krystalle; dunkelbraune Körnchen (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit grünlich orangegelber Farbe (K., D.). Absorptionsspektrum in schwefelsaurer Lösung: K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1883, 2980. — Die wäßr. Lösung zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur, rasch beim Erhitzen unter Bildung von Phenthiazin und Phenthiazon (S. 251) (K., D.).

Verbindung von 1 Mol Phenazthioniumnitrat mit 1 Mol Phenthiazin und 1 Mol Salpetersäure, „halbchinoides" Phenazthioniumnitrat $C_{12}H_8NS \cdot NO_3 + C_{12}H_9NS + HNO_3$. *B.* Beim Aussalzen einer schwach schwefelsauren Lösung des „halbchinoiden" Phenazthioniumsulfats mit Natriumnitrat (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 326). — Dunkelgrüne Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Phenazthioniumpikrat $C_{12}H_8NS \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Phenazthioniumperchlorat und wäßr. Ammoniumpikrat-Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 321, 324). — Schwarze, violett schimmernde Nadeln. Löslich in kaltem Wasser mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe.

**Phenthiazin-9-oxyd, „Diphenylaminsulfoxyd"** $C_{12}H_9ONS = C_6H_4 {<}{}^{NH}_{SO}{>} C_6H_4$ *(S. 65)*. *B.* Aus Phenthiazin beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und 30%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (PUMMERER, GASSNER, *B.* **46**, 2322 Anm.). — Die gelblichgrüne Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure geht auch auf Zusatz von Eisessig in Blutrot über (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1678). — Verhalten bei Einw. von Säuren: BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 192. Gibt beim Behandeln mit 70%iger Perchlorsäure unter Kühlung Phenazthioniumperchlorat (s. o.) (P., G., *B.* **46**, 2322; K., DISERENS, *B.* **48**, 320, 323). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 140° ein purpurfarbenes Produkt, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in 2-Oxy-phenthiazin (S. 251) übergeht (HILDITCH, SM., *Soc.* **101**, 2295).

**Phenthiazin-hydroxymethylat-(9)** $C_{13}H_{13}ONS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, DARDEL, *B.* **55** [1922], 2347. — *B.* Aus Phenthiazin beim Behandeln mit Mercurijodid und überschüssigem Methyljodid in Aceton und Erwärmen des entstandenen Quecksilberjodid-Doppelsalzes mit Silberoxyd in Alkohol (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 985). — Rotes, unbeständiges Öl. — $C_{13}H_{12}NS \cdot I + HgI_2$. F: 145° (Zers.) (B., S.). Gelbe Prismen mit $1 C_3H_6O$ (aus Aceton). Schwer löslich in kaltem Aceton (B., S.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumsulfid in Alkohol Phenthiazin (B., S.). — $2C_{13}H_{12}NS \cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune, hochschmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (B., S.).

NH, S, HO, $CH_3$

**10-Methyl-phenthiazin** $C_{13}H_{11}NS = C_6H_4 {<}{}^{N(CH_3)}_{S}{>} C_6H_4$ *(S. 65)*. *B.* Aus dem Monochlorid des Phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylats-(10) (S. 227) beim Behandeln

mit Zinn und Salzsäure in Methanol (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1676). Die dunkelrote Farbe der Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure schlägt auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd in Gelbgrün um (K., SA.). — Liefert 10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd in geringer Menge bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, in guter Ausbeute bei Einw. von Kaliumpermanganat in Aceton und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bei 15° (B., SM., *Soc.* **97**, 188). Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd und Perchlorsäure erhält man ein Monoperchlorat(?) des Phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylats-(10) (s. u.) (K., SA.). Gibt bei Einw. von starker Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung 10-Methyl-2-nitro-phenthiazin-9-oxyd und 10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd (K., ZYBS, *B.* **52**, 131). — $2C_{13}H_{11}NS + HgI_2$. Gelbe Blätter. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 150—153°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen (B., SM., *Soc.* **97**, 985).

**10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd, „N-Methyl-diphenylaminsulfoxyd"** $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_4<{N(CH_3) \atop SO}>C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methyl-phenthiazin bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, besser bei Einw. von Kaliumpermanganat in Aceton und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bei 15° (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 188) oder beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1682). — Blätter (aus Alkohol oder Benzol). F: 193° (B., SM.). Schwer löslich in kaltem Aceton und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (B., SM.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Eis in Blutrot übergeht (K., SA., *B.* **50**, 1678). — Beim Behandeln mit konz. Salzsäure erhält man ein Monochlorid des Phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylats-(10) (s. u.) (B., SM.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Eisessig 10-Methyl-2-oxy-phenthiazin (S. 252) (HILDITCH, SM., *Soc.* **101**, 2296).

**Phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylat-(10)** $C_{13}H_{13}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. — Absorptionsspektrum in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1678. — Monochlorid $C_{13}H_{12}ONS\cdot Cl$. *B.* Aus 10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit konz. Salzsäure (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 189). Hygroskopisch, unbeständig (B., SM.). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Methanol erhält man 10-Methyl-phenthiazin (B., SM.). Gibt bei Einw. von heißer überschüssiger Salzsäure 10-Methyl-x-chlor-phenthiazin (s. u.) (PAGE, SM., *Soc.* **97**, 1116). — Monoperchlorat(?) $C_{13}H_{12}ONS\cdot ClO_4$(?). *B.* Aus 10-Methyl-phenthiazin, Wasserstoffperoxyd und Perchlorsäure (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1676). Aus 10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd und 70%iger Perchlorsäure unter Kühlung (K., S.). Braunrote Krystalle. Wird durch Wasser unter Rückbildung von 10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd zersetzt (K., S.). — $2C_{13}H_{12}ONS\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichbraune Nadeln. Schmilzt gegen 255° unter Zersetzung (B., SM.).

[HO, CH₃ on N; S; ring formula] OH

**10-Methyl-phenthiazin-hydroxymethylat-(9)** $C_{14}H_{15}ONS$, s. nebenstehende Formel. — $C_{14}H_{14}NS\cdot I + HgI_2$. *B.* Aus 10-Methyl-phenthiazin bei längerer Einw. von Mercurijodid und überschüssigem Methyljodid in Aceton bei Zimmertemperatur (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 984). Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 164°. Ist gegen siedendes Wasser beständig. Liefert beim Erwärmen mit Natriumsulfid in Alkohol 10-Methyl-phenthiazin zurück.

[N(CH₃); S; HO, CH₃ on S; ring formula]

**10-Phenyl-phenthiazin** $C_{18}H_{13}NS = C_6H_4<{N(C_6H_5) \atop S}>C_6H_4$. *B.* Aus Phenthiazin beim Kochen mit Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferjodid in überschüssigem Brombenzol (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 364). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe. Verhalten gegen Salpetersäure: B., S.

**Diphenthiazinyl-(10.10')**, „Dithiotetraphenylhydrazin" $C_{24}H_{16}N_2S_2 = \left[S<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>N-\right]_2$. *B.* Aus Phenthiazin bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol oder mit Quecksilberacetamid in siedendem Alkohol (PESCI, *G.* **46** I, 103, 106). — Amorphes Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe, die auf Zusatz von etwas Nitrat oder Nitrit in Grün umschlägt.

**10-Methyl-x-chlor-phenthiazin** $C_{13}H_{10}NClS = C_6H_4<{N(CH_3) \atop S}>C_6H_3Cl$. *B.* Aus dem Monochlorid des Phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylats-(10) (s. o.) beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1116). — Prismen (aus Methanol). F: 107°. Löslich in konz. Schwefelsäure unter allmählicher Rotfärbung. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 10-Methyl-x-chlor-x.x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 230).

**x.x.x-Trichlor-phenazthioniumhydroxyd** $C_{12}H_6ONCl_3S$. — **Chlorid** $C_{12}H_5NCl_3S\cdot Cl + H_2O$(?). *B.* Aus dem Hydrochlorid des x.x.x-Trichlor-phenthiazin-9-oxyds (s. u.) beim Kochen mit Wasser, Benzol oder Essigester (BRADY, SMILES, *Soc.* **97**, 1564). Nicht rein erhalten. F: 125—130°.

**x.x.x-Trichlor-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_6ONCl_3S$. *B.* Entsteht neben 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin aus Phenthiazin bei Einw. von 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1564). — Prismen (aus Benzol). F: 160°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Rotbraun übergeht. — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser, Benzol oder Essigester x.x.x-Trichlor-phenazthioniumchlorid. — $C_{12}H_6ONCl_3S + HCl$. Hellgraues Pulver. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. Wird beim Kochen mit Wasser gespalten.

**2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin** $C_{12}H_5NCl_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 67*). *B.* Aus Phenthiazin beim Behandeln mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure, neben x.x.x-Trichlor-phenthiazin-9-oxyd (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1118). Entsteht neben 2.7-Dinitro-phenthiazin (S. 229) beim Erwärmen von 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd mit konz. Salzsäure und Eisessig auf dem Wasserbad (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2817). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 235° (K., N.), 232—233° (P., S.). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser (K., N.). — Gibt bei längerer Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd (BRADY, SMILES, *Soc.* **97**, 1560). Beim Erwärmen mit Chromsäure oder beim Behandeln mit Kaliumpersulfat in konz. Schwefelsäure in der Kälte erhält man dunkelrote Prismen vom Schmelzpunkt 220° (B., S.).

Cl Cl NH Cl S Cl (?)

**2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_5ONCl_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 67*). *B.* Aus 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin in Eisessig bei längerer Einw. von 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (BRADY, SMILES, *Soc.* **97**, 1560). — Prismen (aus Benzol). F: 220° (Zers.). — Verhalten bei der Einw. von konz. Schwefelsäure: B., S. Durch Behandeln mit Phenetol in konz. Schwefelsäure und nachfolgende Einw. von verd. Natronlauge erhält man die Anhydroverbindung des 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylats)]-(9) (s. u.) (B., S.). Verhalten beim Erhitzen mit Eisessig auf 140°: HILDITCH, S., *Soc.* **101**, 2297.

Cl Cl NH Cl SO Cl (?)

**2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylat)]-(9)** $C_{20}H_{15}O_2NCl_4S$, s. nebenstehende Formel. — **Anhydroverbindung** $C_{20}H_{13}ONCl_4S$. *B.* Aus 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit Phenetol in konz. Schwefelsäure und nachfolgender Einw. von verd. Natronlauge (BRADY, SMILES, *Soc.* **97**, 1561). Dunkelbraune Prismen mit $1 CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 197°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, leicht in den übrigen warmen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

Cl Cl NH Cl S Cl HO $C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (?)

**2-Nitro-phenthiazin** $C_{12}H_8O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd beim Erwärmen mit Alkohol und 30%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2815). — Schwarzviolette Krystalle (aus Benzol). F: 218°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rotbrauner Farbe, schwerer in Benzol mit gelbbrauner Farbe, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlich-olivgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Braun übergeht. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-phenthiazin.

NH S $NO_2$

**2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 67*). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 278° (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2814). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in verd. Natronlauge mit blaustichig dunkelroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol und 30%iger Schwefelsäure 2-Nitro-phenthiazin. Gibt mit Eisessig und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 7(?)-Chlor-2-nitro-phenthiazin.

NH SO $NO_2$

**10-Methyl-2-nitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{13}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g 10-Methyl-phenthiazin beim Behandeln mit 5 cm³ rauchender Salpetersäure in 45 cm³ Eisessig unter Kühlung (KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 132). — Citronengelbe Krystalle (aus Benzol). F: 177°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. Unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 10-Methyl-2-amino-phenthiazin.

$N(CH_3)$ SO $NO_2$

**4-Nitro-phenthiazin** $C_{12}H_8O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid beim Erhitzen mit 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol und Kochen des ausgeschiedenen 2.2'-Bis-[2.6-dinitro-anilino]-diphenyldisulfids mit Natriumsulfid in verd. Alkohol + Benzol (Kehrmann, Nossenko, *B.* **46**, 2812). — Violettschwarze Blätter (aus Alkohol). F: 111°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol mit schmutzig rotvioletter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rotviolett umschlägt. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in alkoh. Lösung 4-Amino-phenthiazin.

**7(?)-Chlor-2-nitro-phenthiazin** $C_{12}H_7O_2N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 228) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf dem Wasserbad (Kehrmann, Nossenko, *B.* **46**, 2815). — Braunschwarze, bronzeglänzende Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt gegen 268°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit rotbrauner Farbe. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge reinblau. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 7(?)-Chlor-2-amino-phenthiazin.

**2.4-Dinitro-phenthiazin** $C_{12}H_7O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 67*). *B.* Aus 2.2'-Bis-pikrylamino-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 126) beim Erwärmen mit Natriumsulfid in Alkohol unter Zusatz von Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad (Kehrmann, Steinberg, *B.* **44**, 3013). Aus N-Pikryl-N-benzoyl-[2-amino-thiophenol] beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Möhlau, Beyschlag, Köhres, *B.* **45**, 135). Aus 2.4-Dinitro-10-benzoyl-phenthiazin beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (Ke., Ringer, *B.* **46**, 3016). — F: 187° (M., B., Kö., *B.* **45**, 131), 188—190° (Ke., R.). Leicht löslich in Benzol, Essigester und Pyridin, unlöslich in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber, in dünner Schicht rosaroter Farbe (M., B., Kö.). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig 2.4.7-Trinitro-phenthiazin (S. 230), beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd (S. 230) (Ke., R.).

**10-Benzoyl-2.4-dinitro-phenthiazin** $C_{19}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Pikryl-N-benzoyl-[2-amino-thiophenol] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 127) beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (Kehrmann, Ringer, *B.* **46**, 3016). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 209°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Unlöslich in kalter alkoholischer Lauge.

**2.7-Dinitro-phenthiazin** $C_{12}H_7O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenthiazin beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (Kehrmann, Nossenko, *B.* **46**, 2817). Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd in Alkohol beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (K., N., *B.* **46**, 2816). — Dunkelbraunrote oder grüne Nadeln (aus Benzol + Aceton). F: 276° (K., N.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz (K., N.). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge blaugrün (K., N.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukothionin (Syst. No. 4367) (K., N.). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd (K., Ringer, *B.* **46**, 3019).

**2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_7O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 67*). *B.* Aus Phenthiazin beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig auf dem Wasserbad (Kehrmann, Nossenko, *B.* **46**, 2818). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 260° (K., N.). — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2.7-Dinitro-phenthiazin, mit Eisessig und konz. Salzsäure 2.7-Dinitro-phenthiazin und 2.4.5.7(?)-Tetrachlor-phenthiazin (S. 228) (K., N.). Beim Behandeln mit 1.3.5-Trimethylbenzol und konz. Schwefelsäure in der Kälte und Spalten des Reaktionsprodukts mit kalter Natriumcarbonat-Lösung erhält man die Anhydroverbindung des 2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(2.4.6-trimethyl-phenylats)]-(9) (S. 230) (Barnett, Smiles, *Soc.* **97**, 371). Reagiert analog mit Salicylsäure, Thiophen und Naphthalinderivaten (B., Sm.). Liefert beim Behandeln mit Anisol in konz. Schwefelsäure + Eisessig und Versetzen der mit Wasser verdünnten, zum Sieden erhitzten Lösung mit Ammoniak die Anhydroverbindung des 2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-methoxy-phenylats)]-(9) (S. 230) (K., Lievermann, Frumkine, *B.* **51**, 475). — Kaliumsalz. Grünglänzende Prismen (K., N.).

**2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(2.4.6-trimethyl-phenylat)]-(9)** $C_{21}H_{19}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung $C_{21}H_{17}O_4N_3S$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit 1.3.5-Trimethyl-benzol und konz. Schwefelsäure in der Kälte und Spalten des entstandenen Sulfats mit kalter Natriumcarbonat-Lösung (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 371). Dunkelbraune Krystalle mit 1 $H_2O$. Schmilzt erst bei hoher Temperatur. Leicht löslich in Aceton, schwer in heißem Wasser mit purpurroter Farbe.

**2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-methoxy-phenylat)]-(9)** $C_{19}H_{15}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung $C_{19}H_{13}O_5N_3S$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit Anisol in konz. Schwefelsäure und Eisessig und nachfolgenden Zusatz von Ammoniak zu der mit Wasser verdünnten, zum Sieden erhitzten Lösung des Reaktionsprodukts (KEHRMANN, LIEVERMANN, FRUMKINE, *B.* **51**, 475). Rotes Krystallpulver mit grünem Glanz. F: 248°. Die Lösungen fluorescieren orangegelb. — Chlorid $C_{19}H_{14}O_5N_3S\cdot Cl$. Gelbe Körner. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Sulfat. Gelbe Krystalle. — Dichromat. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{14}O_5N_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser.

**2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(2-oxy-3-carboxy-phenylat)]-(9)** $C_{19}H_{13}O_8N_3S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung $C_{19}H_{11}O_7N_3S$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit Salicylsäure und konz. Schwefelsäure in der Kälte, Versetzen mit verd. Kalilauge und Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 371). Gelbes, amorphes, hochschmelzendes Pulver (aus Nitrobenzol). Löslich in Natronlauge mit tiefroter Farbe.

**2.7-Dinitro-phenthiazin-(hydroxy-α-thienylat)-(9)** $C_{16}H_{11}O_5N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung $C_{16}H_9O_4N_3S_2$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit Thiophen und konz. Schwefelsäure unterhalb 5° und nachfolgender Einw. von Natriumcarbonat-Lösung (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 373). Rote, stahlblauglänzende Prismen mit $^1/_2$ $H_2O$ (aus Phenetol). Schmilzt nicht unterhalb 250°. Sehr schwer löslich in kaltem Aceton.

**10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{13}H_9O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 68)*. *B.* Entsteht neben 10-Methyl-2-nitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln von 5 g 10-Methyl-phenthiazin mit 10 cm³ rauchender Salpetersäure in 45 cm³ Eisessig (KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 132). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). Bräunt sich bei 280° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (K., Z.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig, Alkohol und Benzol. — Über die Einw. von konz. Schwefelsäure oder methylalkoholischer Salzsäure vgl. BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 190; K., NOSSENKO, *B.* **46**, 2811.

**x-Chlor-x.x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_6O_5N_3ClS$. *B.* Beim Kochen von Phenazthioniumchlorid mit Salzsäure und Behandeln des entstandenen Gemisches von x-Chlor- und x.x-Dichlor-phenthiazin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1116). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 244°. Löslich in verd. Alkalilaugen mit roter Farbe. Gibt mit alkoh. Salzsäure ein rotes Phenazthioniumderivat.

**10-Methyl-x-chlor-x.x-dinitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{13}H_8O_5N_3ClS$. *B.* Aus 10-Methyl-x-chlor-phenthiazin (S. 227) beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (PAGE, SMILES, *Soc.* **97**, 1117). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 215°. Unlöslich in heißen verdünnten Alkalilaugen.

**2.4.7-Trinitro-phenthiazin** $C_{12}H_6O_6N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenthiazin beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (KEHRMANN, RINGER, *B.* **46**, 3017). — Dunkelbraunrote Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 214°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rein blau. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd (s. u.).

**2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd** $C_{12}H_5O_9N_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 68)*. *B.* Aus 2.4- oder 2.7-Dinitro-phenthiazin sowie aus 2.4.7-Trinitro-phenthiazin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem

Wasserbad (KEHRMANN, RINGER, *B.* **46**, 3018). — Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad x.x.x-Trinitro-x-oxy-phenthiazin-9-oxyd(?) $C_{12}H_6O_8N_4S$ [gelbe Nadeln; F: 270°; das Kaliumsalz bildet fast schwarze Krystalle] (K., NOSSENKO, *B.* **46**, 2819). Beim Behandeln mit Phenetol in konz. Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Sulfats mit Wasser erhält man die Anhydroverbindung des 2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylats)]-(9) (s. u.) (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 367). — Kaliumsalz. Gelbrote Prismen (K., N.).

**2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-äthoxy-phenylat)]-(9)** $C_{20}H_{15}O_{10}N_5S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroverbindung $C_{20}H_{13}O_9N_5S$. *B.* Aus 2.4.5.7-Tetranitro-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit Phenetol in konz. Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Sulfats mit Wasser (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 367). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — Sulfat $[C_{20}H_{14}O_9N_5S]\cdot O\cdot SO_3H$. Rötlichbraune Krystalle (aus Aceton + Äther). Schmilzt nicht unterhalb 250°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aceton.

[Formel: $O_2N$, $NO_2$, NH, $O_2N\cdot$, S, $\cdot NO_2$, HO, $C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$]

**Phenselenazin, „Selenodiphenylamin", „Selenazin"** $C_{12}H_9NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenylamin beim Behandeln mit Selenchlorür in Benzol, zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 396; vgl. KARRER, *B.* **49**, 603). — Gelbe Blätter (aus Benzol oder Methanol). F: 195° (C.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, sehr leicht in heißem Benzol und Äther (C.). — Oxydiert sich an der Luft allmählich unter Grünfärbung (C.). Bei der Destillation über Eisenfeile oder Zinkpulver erhält man Carbazol (C.). Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig und nachfolgender Umsetzung mit alkoh. Dimethylamin-Lösung 2.7-Bis-dimethylamino-phenazselenoniumbromid (Syst. No. 4367) (KARRER, *B.* **51**, 190). Beim Behandeln mit Salpetersäure entstehen je nach der Konzentration und Einwirkungsdauer 2-Nitro-phenselenazin, 2.7-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd (S. 232) und x.x-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd (S. 232) (C.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen unter $SO_2$-Entwicklung in ein schmutziges Blau übergeht (C.). Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine smaragdgrüne Färbung (C.). Die alkoh. Lösung färbt sich beim Einleiten von Bromdampf erst weinrot, dann grün; die Lösung in Eisessig wird beim Einleiten von $NO_2$ erst grün, dann kirschrot (C.). Gibt beim Behandeln mit Eisessig und rauchender Salpetersäure, Versetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser, Zinn und Salzsäure und folgenden Hinzufügen von etwas Ferrichlorid zur entzinnten Lösung eine intensiv blauviolette Färbung; bei weiterem Zusatz von Ferrichlorid entsteht ein braunroter Niederschlag (C.).

[Formel: NH, Se]

**10-Methyl-phenselenazin** $C_{13}H_{11}NSe = C_6H_4<\frac{N(CH_3)}{Se}>C_6H_4$. *B.* Aus Phenselenazin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 120° (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht. Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung, mit Bromdampf eine blaugrüne Färbung, die beim Erhitzen in Weinrot umschlägt. Löst sich in Eisessig mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Mangandioxyd in Kirschrot umschlägt und bei weiterem Zusatz von Alkali in Violett übergeht.

**10-Acetyl-phenselenazin** $C_{14}H_{11}ONSe = C_6H_4<\frac{N(CO\cdot CH_3)}{Se}>C_6H_4$. *B.* Aus Phenselenazin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 399). — Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in Äther, heißem Alkohol und heißem Benzol, leicht in siedendem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure allmählich mit gelber Farbe. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelgelbe Färbung.

**2-Nitro-phenselenazin** $C_{12}H_8O_2N_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenselenazin beim Behandeln mit verd. Salpetersäure unter Eiskühlung, neben 2.7-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd (S. 232) und x.x-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd (S. 232) (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 401). — Rotbraunes bis gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Wurde nicht rein dargestellt. — Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure 2-Amino-phenselenazin.

[Formel: NH, Se, $\cdot NO_2$]

**2.4-Dinitro-phenselenazin** $C_{12}H_7O_4N_3Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Pikrylamino-selenophenol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 128) beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (BAUER, *B.* **47**, 1877; Höchster Farbw., D. R. P. 261969; *C.* **1913** II, 465; *Frdl.* **11**, 1124).

[Formel: $NO_2$, NH, Se, $\cdot NO_2$]

— Fast schwarze Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 195° (H. F.), 195—196° (B.). Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig mit dunkelroter Farbe (H. F.; B.). Die Suspension in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Natronlauge intensiv violett (B.). — Gibt bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) unterhalb 30° und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid 2.4-Diamino-phenazselenoniumchlorid (Syst. No. 4367) (B.; H. F.). Beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig erhält man 2.4.7-Trinitro-phenselenazin, mit überschüssiger Salpetersäure 2.4.7.10-Tetranitro-phenselenazin(?); reagiert analog mit Natriumnitrit in Eisessig (B.; H. F.).

**2.7-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd** („α-Dinitrodiphenylaminselenoxyd") $C_{12}H_7O_5N_3Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben einem Isomeren (s. u.) aus Phenselenazin beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,40) bei 0° (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 399). — Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Anilin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen über Braun in Blau, beim Verdünnen in Violett, bei Zusatz von Alkalilaugen in Carminrot übergeht. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit rötlicher Farbe, fällt aus diesen Lösungen auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken aus. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure das Zinnchlorid-Doppelsalz des 2.7-Diamino-phenselenazins (Syst. No. 4367).

**x.x-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd** („β-Dinitrodiphenylaminselenoxyd") $C_{12}H_7O_5N_3Se$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rotbraune Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 401).

**2.4.7-Trinitro-phenselenazin** $C_{12}H_6O_6N_4Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenselenazin beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig oder mit Natriumnitrit in Eisessig (BAUER, *B.* **47**, 1878). — Prismen (aus Benzol). F: 220—223°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig. Die Suspension in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rein blau. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf 50—80° und nachfolgenden Oxydieren mit Eisenchlorid 2.4.7-Triamino-phenazselenoniumchlorid (Syst. No. 4381).

**2.4.7.10-Tetranitro-phenselenazin (?)** $C_{12}H_5O_8N_5Se$ (?), s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenselenazin beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig, in geringer Menge bei Einw. von Natriumnitrit in Eisessig (BAUER, *B.* **47**, 1878; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 261969; *C.* **1913** II, 465; *Frdl.* **11**, 1124). — Dunkelrote Krystalle. F: 182° (B.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig (B.; H. F.). Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit tiefblauer Farbe (B.). — Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Eisenchlorid erhält man 2.4.7-Triamino-phenazselenoniumchlorid (Syst. No. 4381) (B.; H. F.).

## 2. Stammkerne $C_{13}H_{11}ON$.

### 1. *Benzophenonisoxim* $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2C\overset{}{\underset{O}{<>}}NH$.

**N-Methyl-benzophenonisoxim** $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2C\underset{O}{<>}N\cdot CH_3$ s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 224.

**N-Phenyl-benzophenonisoxim** $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 175.

**N-p-Tolyl-benzophenonisoxim** $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 417.

**N-Benzyl-benzophenonisoxim** $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C\underset{O}{<>}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 456.

**N-[4-Dimethylamino-phenyl]-benzophenonisoxim** $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2C\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 24.

### 2. *2-Phenyl-benzoxazolin* $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

**2-Phenyl-benzthiazolin** $C_{13}H_{11}NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{S}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-thiophenol beim Behandeln mit Benzaldehyd in verd. Alkohol,

zuletzt auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **49**, 1143; vgl. dazu BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (C.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser (C.). Löslich in starken Mineralsäuren, fällt auf Wasserzusatz unverändert aus (C.). — Beim Versuch der Methylierung mit Methyljodid in Methanol bei 100° wurde 2-Phenylbenzthiazol erhalten (C.). — Pikrat. Ziegelrot (C.).

3. ***3-Methyl-phenoxazin*** $C_{13}H_{11}ON$, Formel I.

**2.5.7-Trinitro-3-methyl-phenoxazin** $C_{13}H_8O_7N_4$, Formel II. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-4-oxy-toluol beim Erwärmen mit 2.4.6-Trinitro-anisol in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 310). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig braunroter Farbe. Die kalte alkoholische Suspension gibt mit Kaliumhydroxyd eine rein blaue Lösung.

4. ***4-Methyl-phenoxazin*** $C_{13}H_{11}ON$, Formel III.

**2-Nitro-4-methyl-phenoxazin** $C_{13}H_{10}O_3N_2$, Formel IV. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2′-oxy-2-methyl-diphenylamin bei kurzem Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3736). — Braune Nadeln. F: 205° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Toluol mit orangeroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in alkoh. Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

3. **2.7-Dimethyl-phenoxazin** $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 71)*. Wird durch Einw. von rauchender Schwefelsäure zersetzt (K., H., G.).

Salze vom Typus nebenstehender Formel, 2.7-Dimethyl-phenazoxoniumsalze. Zur systematischen Behandlung vgl. „Leitsätze", § 47, Regel B *(Hptw. Bd. I, S. 45)*. — Zur Konstitution der Salze vgl. die Einleitung zu 2-Amino-phenoxazin, *Hptw. Bd. XXVII, S. 368*. — Absorptionsspektrum des Sulfats in konz. Schwefelsäure und Eisessig-Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1668; vgl. K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1884.

2.7-Dimethyl-phenazoxonium-perchlorat $[C_{14}H_{12}ON]\cdot ClO_4$. *B.* Aus 2.7-Dimethyl-phenoxazin in Eisessig-Suspension beim Behandeln mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung und Perchlorsäure unter Eiskühlung (KEHRMANN, BOUBIS, *B.* **50**, 1664). — Dunkelviolette Krystalle. Explosiv. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die auf Eiszusatz kaum geändert wird.

2.7-Dimethyl-phenazoxonium-pikrat $[C_{14}H_{12}ON]\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.7-Dimethyl-phenoxazin beim Erwärmen mit Pikrinsäure in Eisessig und nachfolgenden Behandeln mit Ferrichlorid-Lösung (KEHRMANN, BOUBIS, *B.* **50**, 1665). — Braunrotes Krystallpulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

**2.7-Dimethyl-phenthiazin, „Thio-di-p-tolylamin"** $C_{14}H_{13}NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 71)*. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung 2.7-Dimethyl-phenthiazin-9-oxyd (K., DISERENS, *B.* **48**, 326).

**2.7-Dimethyl-phenazthioniumhydroxyd** $C_{14}H_{13}ONS$, s. nebenstehende Formel *(S. 71)*. — Chlorid $C_{14}H_{12}NS\cdot Cl$. Absorptionsspektrum in Wasser und verd. Salzsäure im sichtbaren Gebiet: PUMMERER, ECKERT, GASSNER, *B.* **47**, 1498; E., P., *Ph. Ch.* **87**, 611. — Perchlorat $C_{14}H_{12}NS\cdot ClO_4$. *B.* Aus 2.7-Dimethyl-phenthiazin-9-oxyd beim Behandeln mit 70%iger Perchlorsäure-Lösung unter Eiskühlung (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 326). Braunrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelblichblutroter Farbe. Liefert allmählich in wäßr. Lösung, rascher beim Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumacetat 2.7-Dimethyl-phenthiazin-9-oxyd zurück. — Sulfat. Absorptionsspektrum des „holochinoiden" und „halbchinoiden" 2.7-Dimethyl-phenazthioniumsulfats in Schwefelsäure und in Eisessig + Schwefelsäure im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 2980.

**2.7-Dimethyl-phenthiazin-9-oxyd** $C_{14}H_{13}ONS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dimethyl-phenthiazin beim Erwärmen mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung (KEHRMANN, DISERENS, *B.* **48**, 326). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 259° (K., D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K., D.). Wird durch starke Säuren in die entsprechenden Salze des 2.7-Dimethyl-phenazthioniumhydroxyds umgewandelt (K., D.).

**2.7-Dimethyl-phenselenazin, „Seleno-di-p-tolylamin"** $C_{14}H_{13}NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p.p-Ditolylamin beim Erwärmen mit Selenchlorür in Benzol (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 408). — Gelbe Schuppen (aus Benzol). F: 240°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter bis rotvioletter Farbe.

**4. 3-p-Tolyl-phenmorpholin** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-[4-methyl-phenacyl]-äther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 550) in Alkohol beim Erwärmen mit Zinn und starker Salzsäure (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **23**, 276; *C.* **1913** II, 154). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67—80°. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 190—191°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 180—182°.

**N-Nitroso-Derivat** $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4\begin{cases}N(NO)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ O\text{———}CH_2\end{cases}$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des 3-p-Tolyl-phenmorpholins beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **23**, 277; *C.* **1913** II, 154). — Gelbes, amorphes Pulver. F: 101—102°.

**5. 4-Methyl-2.5-diphenyl-oxazolidin** $C_{16}H_{17}ON = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

**3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidin, O.N-Benzal-ephedrin und O.N-Benzal-pseudoephedrin** $C_{17}H_{19}ON = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{——}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. DAVIES, *Soc.* **1932**, 1581.

a) O.N-Benzal-ephedrin $C_{17}H_{19}ON = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{——}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus l-Ephedrin bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid oder 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung in alkal. Lösung (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 91, 92), beim Behandeln mit Chlor, Brom oder Jod-kaliumjodid in alkal. Lösung, neben anderen Produkten (SCH., *Ar.* **252**, 95) oder bei Einw. von Benzaldehyd in Natronlauge (SCH., *Ar.* **252**, 97). — Nadeln. F: 72—73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Ammoniak. — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure wieder in l-Ephedrin und Benzaldehyd gespalten. — $2C_{17}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbes Pulver. — $2C_{17}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Pulver.

b) O.N-Benzal-pseudoephedrin $C_{17}H_{19}ON = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{——}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus d-Pseudoephedrin bei Einw. von Chlor, Brom oder Jod in alkal. Lösung, in besserer Ausbeute beim Behandeln mit Benzaldehyd in Natronlauge (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 97). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure wieder in d-Pseudoephedrin und Benzaldehyd gespalten. — $2C_{17}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Pulver.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}ON$.

### 1. Stammkerne $C_{13}H_9ON$.

1. *3-Phenyl-α.β-benzisoxazol, 3-Phenyl-indoxazen* $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 71)*. F: 82,5° (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 141; K., *R.* **34**, 157).

2. ***2-Phenyl-benzoxazol*** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 72*). *B.* {Aus 2-Amino-phenol .... durch Destillieren mit Benzamid (WH.), .... mit Benzonitril (WH.)}; vgl. SKRAUP, *A.* **419**, 80. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung, neben anderen Produkten (BOEHM, BOURNOT, *B.* **48**, 1570). — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure mit und ohne Zusatz von Alkohol: SK., *A.* **419**, 33, 40, 41, 89, 90.

**2-[4-Chlor-phenyl]-benzoxazol** $C_{13}H_8ONCl = C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Amino-phenol beim Erhitzen mit 4-Chlor-benzamid (SKRAUP, *A.* **419**, 84). — Rosa Krystalle (aus Benzol). F: 150°. Siedet gegen 320°. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 41, 88, 89. — Hydrochlorid. Schwer löslich in heißem Wasser.

**2-[4-Brom-phenyl]-benzoxazol** $C_{13}H_8ONBr = C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Amino-phenol beim Erhitzen mit 4-Brom-benzamid (SKRAUP, *A.* **419**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 41, 88, 89.

**6-Nitro-2-phenyl-benzoxazol** $C_{13}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 73*). *B.* Aus Benzanilidoxim und salpetriger Säure (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 331). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 177—179°.

**2-Phenyl-benzthiazol** $C_{13}H_9NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 74*). *B.* Aus dem Zinksalz des 2-Amino-thiophenols, Benzaldehyd und Eisessig beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3080). Entsteht auch aus dem Zinksalz des 2-Amino-thiophenols mit Benzalchlorid und Natriumacetat in warmem Eisessig beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (B., ST.). Aus Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 127) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1251). Aus dem Calciumsalz der 2-[Benzthiazolyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 4310) bei der trocknen Destillation im Kohlendioxydstrom (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3037). — F: 114° (CLAASZ, *B.* **49**, 1144), 114° (korr.) (B., ST.), 115° (Z., SIE.). — Verbindung mit Trinitrobenzol $C_{13}H_9NS + 2C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 106° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1348).

**2-Phenyl-benzthiazol-1-dioxyd**, „Phenyl-benzosulfazol" $C_{13}H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 127) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1253). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169° bis 170°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**4.6-Dibrom-2-phenyl-benzthiazol** $C_{13}H_7NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[3.5-dibrom-2-benzamino-phenyl]-sulfid beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1251). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 168—169°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Alkohol.

**2-Phenyl-benzselenazol** $C_{13}H_9NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzanilid beim Kochen mit Selen (FROMM, MARTIN, *A.* **401**, 178). Aus dem Zinksalz des 2-Amino-selenophenols bei vorsichtigem Erwärmen mit Benzoylchlorid in Essigester (BAUER, *B.* **46**, 97). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 116—117° (B.), 117° (F., M.). Sublimiert unzersetzt (B.).

Tetrabromid $C_{13}H_9NBr_4Se = C_6H_4{<}{}^{NBr_2}_{SeBr_2}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzselenazol beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung (FROMM, MARTIN, *A.* **401**, 179). — Ziegelrotes Pulver. F: 134°. — Spaltet beim Behandeln mit kalter Natriumcarbonat-Lösung das Brom vollständig ab.

Tetrajodid $C_{13}H_9NI_4Se = C_6H_4{<}{}^{NI_2}_{SeI_2}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzselenazol beim Kochen mit Jod in wenig Chloroform (FROMM, MARTIN, *A.* **401**, 179). — Grünschwarze, metallisch glänzende Krystalle. F: 84°. — Spaltet bei Einw. von Alkalilaugen, Natriumcarbonat- oder Kaliumjodid-Lösung Jod ab; die 4 Jodatome lassen sich mit Thiosulfat quantitativ titrieren.

3. ***Fluorenonisoxim*** $C_{13}H_9ON = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}{}_{O}{>}NH$.

**N-Phenyl-fluorenonisoxim** $C_{19}H_{13}ON = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}{}_{O}{>}N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 176.

## 2. Stammkerne $C_{14}H_{11}ON$.

1. ***3-Phenyl-[benzo-1.4-oxazin]*** $C_{14}H_{11}ON$, Formel I bezw. II.

**6-Chlor-3-phenyl-[benzo-1.4-thiazin]** $C_{14}H_{10}NClS$, Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus ω-[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII,

I. (NH—$C\cdot C_6H_5$ ‖ CH—O) II. (N=$C\cdot C_6H_5$, $CH_2$—O) III. Cl· (NH—$C\cdot C_6H_5$ ‖ CH—S)

S. 539) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **416**, 108). Entsteht auch aus 4-Chlor-2-amino-thiophenol[1]) bei der Einw. von Bromacetophenon in Äther (Z., *A.* **416**, 109 Anm. 2). — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 64°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, Methanol und Eisessig. — Wird bei längerem Aufbewahren für sich oder in Lösung in zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 178° bezw. 241° umgewandelt. — $C_{14}H_{10}NClS + HCl$. Orangegelbe Krystalle. Wird von Wasser leicht zersetzt. — Sulfat. Orangegelbe Nadeln. Wird von Wasser leicht zersetzt. — Nitrat. Orangegelbe Nadeln. Liefert in Lösung allmählich die Verbindung vom Schmelzpunkt 241°. — $2C_{14}H_{10}NClS + 2HCl + SnCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen hydrolysiert. Liefert bei längerem Kochen in Alkohol die Verbindung vom Schmelzpunkt 241°.

2. ***2-Benzyl-benzoxazol*** $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-phenol beim Erhitzen mit Benzylcyanid (SKRAUP, *A.* **419**, 79). — Gelbliche Flüssigkeit. $Kp_{750}$: 325°. $D^{17}$: 1,113. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 40, 89.

(N ‖ $C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ —O)

3. ***2-p-Tolyl-benzoxazol*** $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-phenol beim Kochen mit p-Tolunitril (SKRAUP, *A.* **419**, 82). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. Siedet bei ca. 340°. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit 23%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 41, 89.

(N ‖ $C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ —O)

## 3. Stammkerne $C_{15}H_{13}ON$.

1. ***3.5-Diphenyl-Δ²-isoxazolin*** $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} H_2C—C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 76)*. *B.* {Entsteht neben anderen Produkten .... HENRICH, *A.* **351**, 179}; vgl. dazu auch CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 149; v. AUWERS, MÜLLER, *J. pr.* [2] **137** [1933], 57, 102).

2. ***2.4-Diphenyl-Δ²-oxazolin*** $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N \\ H_2C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Chlor-α-benzamino-α-phenyl-äthan beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1871). — Zähes Öl. $Kp_{19}$: 210°. — Geht beim Kochen mit Wasser in β-Benzamino-β-phenyl-äthylalkohol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 243) über. — Pikrat. Nadeln. F: 161°.

3. ***2.5-Diphenyl-Δ²-oxazolin*** $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} H_2C—N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Chlor-β-benzamino-α-phenyl-äthan beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (WOLFHEIM, *B.* 47, 1448). — Charakteristisch aminartig riechendes Öl. Schmeckt petersilienähnlich. $Kp_{44}$: 229—230°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle. — Pikrat $C_{15}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

4. ***3-p-Tolyl-[benzo-1.4-oxazin]*** $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-[4-methyl-phenacyl]-äther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 550) in Alkohol bei Einw. von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **23**, 275; *C.* **1913** II, 154). — Schuppen. F: 90—92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{15}H_{13}ON + HCl$. Gelber Niederschlag.

(NH—$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ ‖ CH—O)

[1]) Diese Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 220 und von HAUSER, *Helv.* **11**, 205 dargestellt und beschrieben.

5. *2-Styryl-benzoxazolin* $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix}\text{NH}\\\text{O}\end{matrix}\text{>CH}\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$$

**2-Styryl-benzthiazolin** $C_{15}H_{13}NS$ = $C_6H_4<{}^{NH}_{S}>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-thiophenol beim Schütteln mit Zimtaldehyd in verd. Alkohol unter allmählichem Erwärmen auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **49**, 1146; vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078). — Hellgelbe Nadeln. Erweicht bei 80° und schmilzt bei 96° (C.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (C.). — **Pikrat** $C_{15}H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 194° (C.).

4. **3-Phenyl-5-β-phenäthyl-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_{17}H_{17}ON$ =

$$\begin{matrix} & \text{H}_2\text{C}\text{——}\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot & \text{HC}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{matrix}.$$

**3-Phenyl-5-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_{17}H_{15}ONBr_2$ =

$$\begin{matrix} & \text{H}_2\text{C}\text{——}\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot & \text{HC}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{matrix}.$$

*B.* Aus 3-Phenyl-5-styryl-$\Delta^2$-isoxazolin (S. 239) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **20** II, 30; *G.* **42** I, 446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

# L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON$.

## 1. Stammkerne $C_{15}H_{11}ON$.

1. *3.5-Diphenyl-isoxazol* $C_{15}H_{11}ON$ = $\begin{matrix} \text{HC}\text{——}\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{matrix}$ *(S. 77).* *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Hydroxylamin auf β-Diäthylamino-chalkon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 403) (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 589). Beim Kochen des Oxims des α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenoxyds (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 197) mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (WIDMAN, *B.* **49**, 481). Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen der stabilen Form der 3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (F: 233°) über den Schmelzpunkt (BETTI, *G.* **45** I, 368). — F: 142° (A.).

**3-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-isoxazol** $C_{15}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} \text{HC}\text{——}\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{N} \end{matrix}$. *B.* Aus ω-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (BODFORSS, *B.* **51**, 205). Aus α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 197) beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (B.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2. *2.5-Diphenyl-oxazol* $C_{15}H_{11}ON$ = $\begin{matrix} \text{HC}\text{——}\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ *(S. 78).* *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von ω-Benzamino-acetophenon und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **43**, 136). Beim Kochen von 4-Chlor-2.5-diphenyl-oxazol (s. u.) mit 2,5%igem Natriumamalgam in absol. Alkohol (G.). — F: 70—71°. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—170° in Benzoesäure und ω-Amino-acetophenon-hydrochlorid.

**4-Chlor-2.5-diphenyl-oxazol** $C_{15}H_{10}ONCl$ = $\begin{matrix} \text{ClC}\text{——}\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Benzamino-acetophenon mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 170° (GABRIEL, *B.* **43**, 135). — Nadeln (aus Methanol). F: 67—68°. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. — Gibt beim Kochen mit 2,5%igem Natriumamalgam in absol. Alkohol 2.5-Diphenyl-oxazol.

**5-Phenyl-2-[2-chlor-phenyl]-oxazol** $C_{15}H_{10}ONCl$ = $\begin{matrix} \text{HC}\text{——}\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ω-[2-Chlor-benzamino]-acetophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1302). — Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Äther). F: 80—81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz.

**5-Phenyl-2-[2-nitro-phenyl]-oxazol** $C_{15}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-[2-Nitro-benzamino]-acetophenon mit konz. Schwefelsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1310). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 118°. Schwer löslich in kaltem Methanol. — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 5-Phenyl-2-[2-amino-phenyl]-oxazol. — Hydrochlorid. Blättchen. Wird durch Wasser zerlegt.

**5-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-oxazol** $C_{15}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1311). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. — Hydrochlorid. Prismen.

**5-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol** $C_{15}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ω-[4-Nitro-benzamino]-acetophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1312). — Hellgelbe Blättchen (aus Essigester). F: 202—204°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei 100° 5-Phenyl-2-[4-amino-phenyl]-oxazol.

**2.5-Diphenyl-thiazol** $C_{15}H_{11}NS = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Benzamino-acetophenon mit Phosphorpentasulfid auf 170° (GABRIEL, *B.* **43**, 137). — Blätter (aus Alkohol). F: 103—104°.

3. ***2-Styryl-benzoxazol(?)*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Aminophenol mit Zimtsäureamid auf 170—180°, zuletzt auf 240° (SKRAUP, *A.* **419**, 85). — Leichtflüssiges Öl. Kp: ca. 325—335°. $D^{18}$: 1,075. Löslich in Salzsäure.

$C_6H_4\begin{matrix} \text{——}N \\ \text{——}O \end{matrix}\!\!>\overset{\|}{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (?)

## 2. Stammkerne $C_{16}H_{13}ON$.

1. ***2.6-Diphenyl-1.3-oxazin*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\text{—}O\text{—}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei gelindem Erwärmen von β-Benzamino-propiophenon mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *A.* **409**, 310). — Krystalle (aus Äther). F: 86° bis 87°. — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure salzsaures γ-Amino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylen. — $C_{16}H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 177—178°.

2. ***4-Methyl-3.5-diphenyl-isoxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dibenzoyl-äthan mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (MARSHALL, *Soc.* **107**, 519). — Tafeln. F: 127°.

3. ***5-Phenyl-2-benzyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 79).* — Pikrat $C_{16}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 160° (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1301 Anm.).

4. ***2-Phenyl-5-p-tolyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzaminoacetyl-toluol mit Phosphorpentachlorid auf 100° (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Ist im Vakuum destillierbar. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°.

**2-Phenyl-5-p-tolyl-thiazol** $C_{16}H_{13}NS = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzaminoacetyl-toluol mit Phosphorpentasulfid auf 170° (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3561). — Braungelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 120—121°. — $C_{16}H_{13}NS + HCl + H_2O$(?). Hellgelbe Krystalle. F: 167—173°. — Pikrat. Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°.

5. ***5-Phenyl-2-o-tolyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ω-o-Toluylamino-acetophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1300). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in den üblichen organischen

Lösungsmitteln außer in Petroläther. Die Lösungen fluorescieren blau. — Pikrat $C_{16}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

6. ***5-Phenyl-2-m-tolyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog 5-Phenyl-2-o-tolyl-oxazol (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1300). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101—102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

7. ***5-Phenyl-2-p-tolyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog 5-Phenyl-2-o-tolyl-oxazol (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1300). — Prismen (aus Petroläther). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: 193°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

8. ***4-Methyl-2.5-diphenyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C\!-\!\!-\!N \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf α-Benzamino-propiophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1315). — Prismen (aus Petroläther). F: 82°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. Die Lösungen fluorescieren.

### 3. Stammkerne $C_{17}H_{15}ON$.

1. ***3-Phenyl-5-styryl-$\Delta^2$-isoxazolin*** $C_{17}H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C\!-\!\!-\!C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Cinnamalacetophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **17** I, 725; **20** II, 30; *G.* **39** I, 233; **42** I, 446). Beim Behandeln des Hydroxylaminooxims aus Cinnamalacetophenon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 17) mit Natriumnitrit in Essigsäure in der Kälte (C., T., *R. A. L.* [5] **20** II, 29; *G.* **42** I, 445). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (C., T., *R. A. L.* [5] **17** I, 725; **20** II, 30; *G.* **39** I, 233; **42** I, 446). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, sehr leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwerer in der Kälte (C., T., *R. A. L.* [5] **20** II, 30; *G.* **42** I, 446). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 3-Phenyl-5-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-$\Delta^2$-isoxazolin (C., T., *R. A. L.* [5] **20** II, 30; *G.* **42** I, 446).

2. ***4-Äthyl-3.5-diphenyl-isoxazol*** $C_{17}H_{15}ON = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\!-\!\!-\!C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dibenzoyl-propan beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung (MARSHALL, *Soc.* **107**, 519). — Nadeln. F: 93°.

## M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}ON$.

1. **[Cumarono-3'.2':2.3-chinolin]** („Cumarinolin") $C_{15}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[2-Nitro-benzal]-cumaranon mit Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) in siedendem verdünntem Alkohol (STOERMER, BARTHELMES, *B.* **48**, 68). — Gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 153—154°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. — $C_{15}H_9ON + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 245°. Wird beim Kochen mit Wasser zerlegt. — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. — $2C_{15}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Färbt sich beim Erhitzen grau.

**[Thionaphtheno-3'.2':2.3-chinolin]** („Thiochindolin") $C_{15}H_9NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) und 2-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung (NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3515). Durch Reduktion von 3-Oxo-2-[2-nitro-benzal]-dihydrothionaphthen (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 205) mit Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) in alkal. Lösung bei 80—90° (N., ST.). Beim Erhitzen von Thiochindolincarbonsäure (Syst. No. 4314) über den Schmelzpunkt (N., HERZBAUM, *B.* **44**, 2587). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (N., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (N., ST.). — Färbt Wolle, Seide und tanningebeizte Baumwolle schwach gelb (N., ST.). — $C_{15}H_9NS + HCl$. Gelbe Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen auf 100—130° in die Komponenten (N., ST.). Wird durch Wasser zerlegt (N., ST.). — Pikrat. Gelber Niederschlag (N., ST.).

## 2. Stammkerne $C_{16}H_{11}ON$.

1. *[(Benzo-1'.2': 5.6)-(naphtho-2''.1'': 3.4)-1.2-oxazin]* $C_{16}H_{11}ON$, Formel I. **[(Benzo-1'.2': 5.6)-(naphtho-2''.1'': 3.4)-1.2-thiazin]-1-dioxyd, Sultam des 2-Amino-1-[2-sulfo-phenyl]-naphthalins,** Naphthylenphenylensultam $C_{16}H_{11}O_2NS$, Formel II. *B.* Aus 2-β-Naphthyl-[benzo-1.2.3.4-thiotriazin]-1-dioxyd (Syst. No. 4671) bei Einw. von verd. Natronlauge und metallischem Kupfer (Ullmann, Gross, *B.* 43, 2704). — Nadeln (aus Benzol). F: 254°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Aceton. Die Lösungen fluorescieren schwach blau. Die hellgelben Lösungen in Alkalilaugen fluorescieren blaugrün.

I. O·NH   II. $SO_2$·NH

2. *2.3-Benzo-phenoxazin* $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenol und 2.3-Dioxy-naphthalin im Kohlendioxyd-Strom auf 200°, neben 3-[2-Oxy-anilino]-naphthol-(2) (Kehrmann, Neil, *B.* 47, 3102). — Blätter oder Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 302°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Lösungen fluorescieren blauviolett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser unverändert fällbar. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blauviolett unter Schwefeldioyxd-Entwicklung.

NH, O

**10-Acetyl-2.3-benzo-phenoxazin** $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_6{<}^{N(CO\cdot CH_3)}_{O}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Benzo-phenoxazin mit Essigsäureanhydrid (Kehrmann, Neil, *B.* 47, 3105). — Tafeln. F: 151°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

**7(?)-Nitro-2.3-benzo-phenoxazin** $C_{16}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben x.x.x.x-Tetranitro-2.3-benzo-phenoxazin (s. u.) beim Behandeln von 10-Acetyl-2.3-benzo-phenoxazin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung und gelinden Erwärmen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Natronlauge (Kehrmann, Neil, *B.* 47, 3105). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.). — Die Lösung in Alkohol ist bräunlich orangerot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grünlichblauer, in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit rotvioletter Farbe.

NH, O, ·$NO_2$ (?)

**x.x.x.x-Tetranitro-2.3-benzo-phenoxazin** $C_{16}H_7O_9N_5 = (O_2N)_4C_{16}H_7ON$. *B.* Beim Behandeln von 10-Acetyl-2.3-benzo-phenoxazin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Kälte (Kehrmann, Neil, *B.* 47, 3105). — Dunkelrote Blätter oder Tafeln (aus Anilin). Explodiert beim Erhitzen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot. — Natriumsalz. Dunkelbraun. Löst sich in heißer, sehr verdünnter Alkalilauge mit blauvioletter Farbe.

3. *1.2-Benzo-phenoxazin* („1.2-β-Naphthophenazoxin") $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dioxy-naphthalin mit 2-Amino-phenol auf 260° im Kohlendioxyd-Strom (Goldstein, Ludwig-Semelitch, *Helv.* 2, 660). — Gelbe Krystalle (aus schwefeldioxydhaltigem Alkohol). Bräunt sich an der Luft bei ca. 110° und schmilzt unter Luftabschluß bei 127—128°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. Die Lösung in Alkohol fluoresciert grün. — Oxydiert sich in alkoh. Lösung an der Luft. Gibt in schwefelsaurer Lösung beim Versetzen mit Wasserstoffperoxyd ein zweibasisches violettes Oxoniumsalz, dessen Lösung beim Verdünnen citronengelb wird. Liefert mit Anilinhydrochlorid in alkoh. Lösung beim Zusatz von konz. Ferrichlorid-Lösung N-Phenyl-1.2-benzo-phenoxazim-(7) (Syst. No. 4347).

NH, O

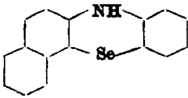
**1.2-Benzo-phenthiazin,** „Thio-phenyl-β-naphthylamin" $C_{16}H_{11}NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 80)*. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Anilin und Schwefel in Gegenwart von Jod auf ca. 190° (Knoll & Co., D. R. P. 247186; *C.* 1912 II, 73; *Frdl.* 10, 298). Aus Phenyl-β-naphthylamin beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 178° (Knoevenagel, *J. pr.* [2] 89, 14) oder unter Verwendung anderer Katalysatoren wie Aluminiumchlorid (Ackermann, D. R. P. 222879, 224348; *C.* 1910 II, 255, 608; *Frdl.* 10, 144). — Krystalle (aus Toluol). F: 176° (K.).

NH, S

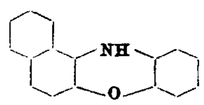
**6-Chlor-1.2-benzo-phenthiazin** $C_{16}H_{10}NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Chlor-phenyl]-β-naphthylamin beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 180° (Knoevenagel, *J. pr.* [2] 89, 15). — Krystalle (aus Toluol). F: 163°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau und wird auf Zusatz von Salpetersäure dunkelblau.

NH, ·Cl, S

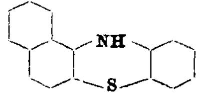
**1.2-Benzo-phenselenazin, „Seleno-phenyl-β-naphthylamin"** $C_{16}H_{11}NSe$, s. nebenstehende Formel. So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von O. FISCHER. — *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Phenyl-β-naphthylamin und Selenchlorür in Benzol (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 406). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol und Methanol). F: 176°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, löslich in kaltem Benzol, sehr leicht löslich in siedendem Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.




4. ***3.4-Benzo-phenoxazin*** („1.2-α-Naphthophenazoxin"; in Derivaten meist schlechthin „Naphthophenazoxin" oder „Naphthophenoxazin" genannt) $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1-Amino-naphthol-(2) mit 2-Amino-phenol auf 200—260° im Kohlendioxyd-Strom (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELITCH, *Helv.* **2**, 657). — Hellgelb. Schmilzt unter Luftabschluß bei 107° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol fluoresciert grün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Zersetzt sich am Licht. Liefert in schwefelsaurer Lösung bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd ein zweibasisches indigoblaues Oxoniumsalz, dessen Lösung beim Verdünnen fuchsinrot wird. Bei der Oxydation mit überschüssigem Ferrichlorid in alkoh. Lösung erhält man 3.4-Benzo-phenoxazon-(2) (S. 255). Gibt mit Anilinhydrochlorid in alkoh. Lösung beim Versetzen mit überschüssiger Ferrichlorid-Lösung N-Phenyl-3.4-benzo-phenoxazim-(2) (Syst. No. 4347).




**3.4-Benzo-phenthiazin, „Thio-phenyl-α-naphthylamin"** („Naphthophenthiazin") $C_{16}H_{11}NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 81)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Anilin und Schwefel in Gegenwart von Jod auf ca. 200° (KNOLL & Co., D. R. P. 247186; *C.* **1912** II, 73; *Frdl.* **10**, 298). Aus Phenyl-α-naphthylamin beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 14). — Krystalle (aus Toluol). F: 137° (KNOEV.; KNOLL & Co.).




**6-Chlor-3.4-benzo-phenthiazin** $C_{16}H_{10}NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Chlor-phenyl]-α-naphthylamin beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 15). — Krystalle (aus Toluol). F: 172°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Fuchsinrot übergeht.

5. ***5'-Methyl-[cumarono-3'.2':2.3-chinolin]*** („Methylcumarinolin") $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Oxo-5-methyl-2-[2-nitro-benzal]-cumaran mit Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) in siedendem verdünntem Alkohol (STOERMER, BARTHELMES, *B.* **48**, 70). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. — Hydrochlorid. Citronengelbe Nadeln. F: 220°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 300°.

## 3. Stammkerne $C_{17}H_{13}ON$.

1. ***3-Phenyl-5-styryl-isoxazol*** $C_{17}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-cinnamoyl-methan mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040; vgl. CIUSA, *G.* **49** I, 171; v. AUWERS, BRINK, *J. pr.* [2] **133** [1932], 156). Beim Erwärmen des Hydroxylaminooxims aus Cinnamalacetophenon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 17) mit Permanganat in Kalilauge auf dem Wasserbad (C., TERNI, *R. A. L.* [5] **20** II, 29; *G.* **42** I, 445). — Schuppen (aus Alkohol). F: 138° (C., T.), 137—138° (R., D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in der Wärme, sehr leicht in kaltem Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalien (C., T.).

2. ***2-Phenyl-5-styryl-oxazol*** $C_{17}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{—}N \\ C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Lösen von Benzaminomethyl-styryl-keton in konz. Schwefelsäure (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1770). — Nadeln (aus Petroläther). F: 105°. Schwer löslich in siedendem Petroläther, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol. Die Lösung in Petroläther fluoresciert intensiv blau.

3. ***5-Phenyl-2-styryl-oxazol*** $C_{17}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{—}N \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 81)*. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ω-Cinnamoylamino-acetophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1303). — Nadeln (aus Petroläther). F: 106°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit intensiv blauvioletter Fluorescenz.

4. ***6-Methyl-1.2-benzo-phenoxazin*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I.

**6-Methyl-1.2-benzo-phenthiazin** $C_{17}H_{13}NS$, Formel II.

I. [Strukturformel: NH, O, ·CH₃] II. [Strukturformel: NH, S, ·CH₃]

*B.* Beim Erhitzen von m-Tolyl-$\beta$-naphthylamin mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 15). — Krystalle (aus Toluol). F: 168—169°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird auf Zusatz von Salpetersäure dunkelblau.

5. ***7-Methyl-1.2-benzo-phenoxazin*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel III.

**7-Methyl-1.2-benzo-phenthiazin** $C_{17}H_{13}NS$, Formel IV.

III. [Strukturformel: NH, O, ·CH₃] IV. [Strukturformel: NH, S, ·CH₃]

*B.* Beim Erhitzen von p-Tolyl-$\beta$-naphthylamin mit Schwefel in Gegenwart von Jod anfangs auf 150—160°, dann auf 170—180° (ACKERMANN, D. R. P. 224348; *C.* **1910** II, 608; *Frdl.* **10**, 144). — Grünlichgelbes Pulver (aus Chlorbenzol). F: 182°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Benzol und Chlorbenzol, sehr leicht in heißem Nitrobenzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Rotviolett übergeht.

## N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}ON$.

1. **2-$\alpha$-Naphthyl-benzoxazol** $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenol mit $\alpha$-Naphthonitril (SKRAUP, *A.* **419**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Kp: oberhalb 420°. Löslich in Salzsäure. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure: SK., *A.* **419**, 89; vgl. SK., MOSER, *B.* **55** [1922], 1101.

[Strukturformel: N, O, C·$C_{10}H_7$]

### 2. Stammkerne $C_{19}H_{15}ON$.

1. ***3.5-Distyryl-isoxazol*** $C_{19}H_{15}ON$ = HC——C·CH:CH·$C_6H_5$ / $C_6H_5$·CH:CH·C·O·N. *B.* Beim Kochen von Dicinnamoylmethan mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (LAMPE, MILOBEDZKA, *B.* **46**, 2240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—172°.

2. ***5-Phenyl-3-$\alpha$-naphthyl-$\Delta^2$-isoxazolin(?)*** $C_{19}H_{15}ON$ = $H_2C$——C·$C_{10}H_7$ / $C_6H_5$·HC·O·N (?). *B.* Beim Erwärmen von Benzal-$\alpha$-acetonaphthon mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf ca. 50° (ALBRECHT, *M.* **35**, 1501). — Plättchen (aus Alkohol). F: 126°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser unverändert fällbar.

3. ***3.3-Diphenyl-$\alpha$.$\beta$-benzisoxazolin*** $C_{19}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: C($C_6H_5$)₂, O, NH]

**2-Methyl-3.3-diphenyl-$\alpha$.$\beta$-benzisothiazolin-1-dioxyd, Sultam der $\alpha$-Methylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)** $C_{20}H_{17}O_2NS$ = $C_6H_4$<C($C_6H_5$)₂, $SO_2$>N·$CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-methylamid mit konz. Schwefelsäure auf 50° oder mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (COBB, FULLER, *Am.* **45**, 607; vgl. SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211—212° (unkorr.) (C., F.), 210° (S., v. W., L.).

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}ON$.

### 1. Stammkerne $C_{19}H_{13}ON$.

1. ***2-Phenyl-5-$\alpha$-naphthyl-oxazol*** $C_{19}H_{13}ON$ = HC——N / $C_{10}H_7$·C·O·C·$C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzaminomethyl-$\alpha$-naphthyl-keton (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1308). — Nadeln (aus Methanol). F: 116—117°. Die Lösungen fluorescieren. — Hydrochlorid. Blaßgelbe Krystalle. Schwer löslich. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°.

2. *5-Phenyl-2-α-naphthyl-oxazol* $C_{19}H_{13}ON = \begin{matrix} HC—N \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ω-[α-Naphthoylamino]-acetophenon (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1306). — Fluorescierende blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Petroläther und kaltem Alkohol. Die Lösungen fluorescieren intensiv blauviolett. — Hydrochlorid. Tafeln. Wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 160°.

2. **2.3-Oxido-2.3-diphenyl-indolin** $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel (R = H).

1-Methyl-2.3-oxido-2.3-diphenyl-indolin (?) $C_{21}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-isatin mit $2^1/_2$ Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 793). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: ca. 145°. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

3. **3.4.5-Triphenyl-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_{21}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 85). B.* Entsteht zuweilen bei der Selbstzersetzung von Phenylnitromethan (HEIM, *B.* **43**, 3418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure und methylalkoholischer Kalilauge. Bleibt beim Kochen mit rauchender Salzsäure unverändert.

## P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}ON$.

### 1. Stammkerne $C_{20}H_{13}ON$.

1. *1.2; 7.8-Dibenzo-phenoxazin, [Dinaphtho-1′.2′:2.3; 2″.1″:5.6-(1.4-oxazin)]* $C_{20}H_{13}ON$, Formel I.

1.2; 7.8-Dibenzo-phenthiazin, [Dinaphtho-1′.2′:2.3; 2″.1″:5.6-(1.4-thiazin)], „Thio-β-dinaphthylamin" $C_{20}H_{13}NS$, Formel II *(S. 86). B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Schwefel und wenig Jod auf 200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 13; KNOLL & Co., D. R. P. 247186; *C.* **1912 II**, 73; *Frdl.* **10**, 298). Aus β.β-Dinaphthylamin beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von wenig Jod auf 189° (KNOEV.). — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 145° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure bei 140° schwarzes „Thio-dinaphthanthrachinonylamin" (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1247).

1.2; 7.8-Dibenzo-phenselenazin, „Seleno-β-dinaphthylamin" $C_{20}H_{13}NSe$, s. nebenstehende Formel. So formuliert auf Grund einer Priv.-Mitt. von O. FISCHER. — *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von β.β-Dinaphthylamin und Selenchlorür in Benzol (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 407). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Benzol), grünliche Prismen (aus Nitrobenzol) oder gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 245°. Leicht löslich in Alkohol und Nitrobenzol, schwer in Benzol, sehr schwer in Eisessig. — Löst sich in wenig Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure in Blau übergeht. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

2. *3.4; 5.6-Dibenzo-phenoxazin, [Dinaphtho-2′.1′:2.3; 1″.2″:5.6-(1.4-oxazin)]* $C_{20}H_{13}ON$, Formel III.

3.4; 5.6-Dibenzo-phenthiazin, [Dinaphtho-2′.1′:2.3; 1″.2″:5.6-(1.4-thiazin)], „Thio-α-dinaphthylamin" $C_{20}H_{13}NS$, Formel IV *(S. 87). B.* Beim Erhitzen von α.α-Dinaphthylamin mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 163° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 12). — Krystalle (aus Toluol). F: 176°.

**3.4;5.6-Dibenzo-phenselenazin (?), „Seleno-α-dinaphthylamin"** $C_{20}H_{13}NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von α.α-Dinaphthylamin und Selenchlorür in Benzol (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 407). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 176—177°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr leicht in Anilin und Nitrobenzol. — Löst sich in wenig Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure in Grünblau übergeht. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine smaragdgrüne Färbung.

NH Se (?)

## 2. Stammkerne $C_{21}H_{15}ON$.

1. *3.4.5-Triphenyl-isoxazol* $C_{21}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. V, S. 604* angeführten Verbindung $C_{21}H_{17}ON$(?) zu (HEIM, *B.* **44**, 2021; MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54** [1921], 3195). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Benzaldehyd und Phenylnitromethan in Gegenwart eines aliphatischen Amins (H.). Neben Benzaldehyd beim Kochen von α.α′-Dinitro-dibenzyl vom Schmelzpunkt 150—152° mit konz. Kalilauge (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3542). Aus α-Nitro-stilben vom Schmelzpunkt 75° bei der Destillation im Vakuum (H.) oder beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (H.; MEI., W.; KOHLER, BARRETT, *Am. Soc.* **46** [1924], 2105). Beim Erwärmen von α.γ-Dinitro-α.β.γ-triphenyl-propan mit konz. Kalilauge (H.). Durch Einw. von 50%iger Kalilauge auf β-Nitro-α-methoxy-α.β-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 130—131° (H.). Aus dem Monoxim des Phenyl-dibenzoyl-methans beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (H.; MA.), 212—214° (J. SCH.). Fast unlöslich in Äther (MA.), sehr schwer löslich in Alkohol (H.; MA.), leichter in Eisessig (H.). Unlöslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien sowie in konz. Salzsäure (H.). — Bleibt beim Kochen mit konz. Alkalilauge oder konz. Salzsäure unverändert (H.).

2. *2.4.5-Triphenyl-oxazol* $C_{21}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & N \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 88).* *B.* Beim Erwärmen von ms-Benzamino-desoxybenzoin mit konz. Schwefelsäure (Mc KENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5—116,5°. Leicht löslich in Benzol mit schwach blauer Fluorescenz.

# Q. Stammkerne $C_nH_{2n-31}ON$.

**2′.2′.5′-Triphenyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin], 1.3.3-Triphenyl-4-aza-phthalan** $C_{25}H_{19}ON$, Formel I.

**5′-Brom-2′.2′.5′-triphenyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin], 1-Brom-1.3.3-triphenyl-4-aza-phthalan** $C_{25}H_{18}ONBr$, Formel II. *B.* Aus 1-Oxy-1.3.3-triphenyl-4-aza-phthalan (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 468) beim Ersetzen des Hydroxyls durch Brom (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1244). — F: 171°.

I. N, $C(C_6H_5)_2$, $CH(C_6H_5)$, O  II. N, $C(C_6H_5)_2$, $CBr(C_6H_5)$, O

# R. Stammkerne $C_nH_{2n-39}ON$.

**Tetrabenzophenoxazin, [Diphenanthreno-9′.10′:2.3; 9″.10″:5.6-(1.4-oxazin)], Bis-diphenylen-1.4-oxazin, „Phenanthroxazin"** $C_{28}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 92).* *B.* Neben Phenanthrazin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 97) aus 9.10-Dioxy-phenanthren und konz. wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (FORESTI, *G.* **52** I [1922], 278; vgl. J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 790). — F: 422° (unkorr.) (F.). — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Nitraten eine rotviolette Färbung; noch $10^{-7}$ g Salpetersäure lassen sich nachweisen; salpetrige Säure gibt die Reaktion nicht (F.).

NH O

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

**Oxy-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$.**

```
HO·HC—CH——CH2
   |   |    |
   |  NH    CH
   |   | O /
   | / |    |
  HC—CH——CH2
```

1. ***2.5-Oxido-3.7-imino-cycloheptanol-(1), 3.7-Oxido-nortropanol-(6), Norscopolin, Scopoligenin*** $C_7H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 96)*. *B.* Beim Erhitzen von Chlor-dihydroscopolin-hydrochlorid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 237) mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (Hess, *B.* **51**, 1015). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 130—135° dl-Scopolin (H., Suchier, *B.* **48**, 2061; H., Uibrig, Eichel, *B.* **50**, 351). — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 282—284° (Zers.) (H.).

**8-Methyl-3.7-oxido-nortropanol-(6), 3.7-Oxido-tropanol-(6), Scopolin, Oscin** $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_9O(OH)$.

```
HO·HC—CH——CH2
   |   |    |
   |  N·CH3 CH
   |   | O /
   | / |    |
  HC—CH——CH2
```

a) ***Linksdrehende Form, l-Scopolin, l-Oscin*** $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Spaltung von dl-Scopolin mittels d-Weinsäure in wäßr. Lösung, wobei das leichter lösliche Salz des d-Scopolins in der Mutterlauge bleibt; man reinigt die Base über das Pikrat (King, *Soc.* **115**, 482, 492, 496). — Nadeln (aus Petroläther). F: 109,5° bis 110,5° (korr.). $[\alpha]_D$: —52,4° (Wasser; c = 1). — Wird beim Kochen mit 10%iger Bromwasserstoffsäure oder Kalilauge nicht racemisiert, geht aber beim Erhitzen mit gesättigtem Barytwasser auf 150° teilweise in dl-Scopolin über. — Hydrochlorid. Zerfließliche Prismen (aus absol. Alkohol). F: 281—282° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D$: —19,7° (bei 100° getrocknetes Salz in Wasser; c = 1). — Pikrat. Nadeln oder rhombenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 242,5—243,5° (korr.; Zers.). — Saures d-Tartrat $C_8H_{13}O_2N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 134° unter Aufschäumen, wasserfrei bei 176,5—177,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in 50%igem Alkohol. $[\alpha]_D$: +1,1° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 2).

```
HO·HC—CH——CH2
   |   |    |
   |  N·CH3 CH
   |   | O /
   | / |    |
  HC—CH——CH2
```

b) ***Rechtsdrehende Form, d-Scopolin, d-Oscin*** $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Form. Entsteht ferner aus O-Benzoyl-d-scopolin beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge (King, *Soc.* **115**, 483, 499, 500; vgl. a. Tutin, *Soc.* **97**, 1797). — Nadeln (aus Petroläther). F: 109,5—110,5° (korr.) (K.). $[\alpha]_D$: +54,8° (Wasser; c = 1) (K.). — Salze: K. — Hydrochlorid. Zerfließliche Prismen (aus absol. Alkohol). F: 273—274°. $[\alpha]_D$: +19,6° (1 Mol Base + 1 Mol HCl in Wasser; c = 1,3). — Pikrat. Nadeln oder rhombenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 242,5—243,5° (korr.). — Saures d-Tartrat $C_8H_{13}O_2N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 55—65°. Verwittert leicht. Krystallisiert wasserfrei in Tafeln vom Schmelzpunkt 170—171° (korr.). $[\alpha]_D$: +27,9° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 1).

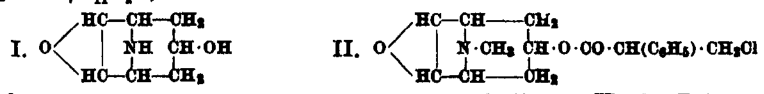
**O-Benzoyl-d-scopolin, O-Benzoyl-d-oscin** $C_{15}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_9O(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Durch Spaltung von O-Benzoyl-dl-scopolin mittels α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in einem Gemisch von Alkohol und Essigester, wobei zuerst das Salz des O-Benzoyl-d-scopolins auskrystallisiert (die linksdrehende Form konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden) (Tutin, *Soc.* **97**, 1793, 1795; vgl. a. King, *Soc.* **115**, 498). — Nadeln. Optische Drehung: T.; vgl. K. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge d-Scopolin (K.; vgl. a. T.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 287° (korr.; Zers.) (K.). $[\alpha]_D$: +11,8° (Wasser; c = 2) (K.). — Nitrat. Prismen. Zersetzt sich bei 200° (T.). Schwer löslich in Wasser (T.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. F: 189—190° (T.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 211—212° (T.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{15}H_{17}O_3N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester + Alkohol, absol. Alkohol oder Wasser). F: 246° bis 246,5° (T.), 247—248° (K.). $[\alpha]_D$: +54,7° (Wasser; c = 2) (K.; vgl. a. T.).

c) ***Inaktive Form, dl-Scopolin, dl-Oscin*** $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 96)*. *B.* Aus Norscopolin beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 130—135° (Hess, Suchier, *B.* **48**, 2059, 2061; Hess, Uibrig, Eichel, *B.* **50**, 345, 351). Beim Behandeln von Chlordihydroscopolin-hydrochlorid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 237) mit 25%iger Natronlauge oder mit Chromschwefelsäure (Hess, *B.* **51**, 1010, 1015). Aus l-Scopolamin beim Kochen mit 10%iger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (King, *Soc.* **115**, 481, 506, 507). Beim Behandeln von d-Scopolamin mit Alkalien oder Säuren (K., *Soc.* **115**, 485, 974). — $Kp_{24}$: 120° (Hess, Su.; Hess, Ui., Ei.); Kp: 248° (Willstätter, Hug, *H.* **79**, 162). — Spaltung in die optisch aktiven Komponenten mittels d-Weinsäure; K., *Soc.* **115**, 482, 492. — Beim Erwärmen von dl-Scopolin-hydrochlorid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid bildet sich Scopolylchlorid (S. 208) (W., Hug). Das Hydrobromid liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid Scopolylbromid (S. 208) (E. Schmidt, *Ar.* **255**, 73; vgl. Steffens, *Ar.* **262**, [1924], 219, 231). dl-Scopolin gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung im Rohr auf 115—120° Brom-dihydroscopolin-hydrobromid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 237) und bromwasserstoffsaures O.O-Diacetyl-brom-dihydroscopolin (Hess, Su.; vgl. a. Hess). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: W., Hug. — Hydrochlorid. Wasserfreie Prismen oder wasserhaltige Tafeln. F: 273—274° (K., *Soc.* **115**, 483, 495). — Hydrobromid. F: 280° (Hess), 282° (K., *Soc.* **115**, 507). — Pikrat. Prismen oder Tafeln. F: 236° (W., Hug), 237—238° (Zers.) (K., *Soc.* **115**, 483, 508). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_8H_{13}O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 237—238° (korr.) (K., *Soc.* **115**, 491). 1 g Salz löst sich in 10 cm³ siedendem absolutem Alkohol. $[\alpha]_D$: +59,3° (Wasser; c = 2).

**O-Benzoyl-dl-scopolin, O-Benzoyl-dl-oscin** $C_{15}H_{17}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_9O(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$ *(S. 98)*. Zur Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten mittels α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure vgl. Tutin, *Soc.* **97**, 1795; King, *Soc.* **115**, 498. — Salze: T. — Nitrat. Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). — $C_{15}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$. F: 183—184°. — Pikrat. F: 185°. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{15}H_{17}O_3N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 167—168°. $[\alpha]_D$: +10,3° (Wasser; c = 2).

**dl-Scopolin-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-scopoliniumhydroxyd** $C_9H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_9O(OH)$ *(S. 99)*. Die Base krystallisiert in Nadeln (Hess, *B.* **52**, 1958). — Bei der Destillation der Base unter 13 mm Druck bildet sich neben isomeren Verbindungen α-des-Methylscopolin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 562) (H.; H., Wahl, *B.* **55** [1922], 2006). — Jodid $C_9H_{16}O_2N\cdot I$. Schmilzt noch nicht bei 250° (H.). Schwer löslich in Alkohol (H.).

2. ***4.5-Oxido-3.6-imino-cycloheptanol-(1), 6.7-Oxido-nortropanol-(3), Norscopin*** $C_7H_{11}O_2N$, Formel I.



**O-[β-Chlor-hydratropoyl]-scopin** $C_{17}H_{20}O_3NCl$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von l-Scopolamin mit Thionylchlorid (Willstätter, Hug, *H.* **79**, 150, 159, 160; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 247819; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **11**, 1021; King, *Soc.* **115**, 975, 977). — Leicht löslich in Äther (K.). — Liefert beim Abdampfen der äther. Lösung salzsaures Aposcopolamin (s. u.) (W., H.; H.-La R.; K.).

**O-Atropoyl-scopin, Aposcopolamin, Apohyoscin** $C_{17}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *B.* Beim Abdampfen einer äther. Lösung von O-[β-Chlor-hydratropoyl]-scopin (Willstätter, Hug, *H.* **79**, 150, 160; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 247819; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **11**, 1021; King, *Soc.* **115**, 975, 977). Aus Scopolaminschwefelsäure (S. 247) beim Behandeln mit Natronlauge (W., H.; H.-La R.). — Nadeln oder Platten (aus Äther oder Petroläther). F: 79—80° (korr.) (K.; vgl. W., H.; H.-La R.). Optisch-inaktiv (K.). Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther, schwer in Wasser (W., H.; H.-La R.). — Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung (W., H.). Addiert 1 Mol Brom in konz. Schwefelsäure (W., H.). — Hydrochlorid. Unlöslich in Äther (W., H.). — $C_{17}H_{19}O_3N + HNO_3$. Blättchen. F: 157° (W., H.), 157° (Zers.) (K.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (W., H.; H.-La R.). — $C_{17}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Aceton). F: 183—184° (W., H.), 188° (K.). — Pikrat. Prismen (aus Wasser). F: 217° (W., H.), 217—218° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Wasser (W., H.). — Saures d-Tartrat $C_{17}H_{19}O_3N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 95—97° (korr.) und zersetzt sich bei

115° (K.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. $[\alpha]_D$: + 8,6° (Wasser; c = 2). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 160,5° bis 161,5° (korr.) (K.). Leicht löslich. $[\alpha]_D$: + 9,8° (Wasser; c = 2).

O-Tropoyl-scopin $C_{17}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_9O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH]$.

```
    HC—CH——CH2
O<   |  N·CH3 CH·O·CO·CH(C6H5)·CH2·OH
    HC—CH——CH2
```

a) ***O-[l-Tropoyl]-scopin, l-Scopolamin, l-Hyoscin,*** gewöhnlich ***Scopolamin (Hyoscin)*** genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *V.* Scopolamin-Gehalt verschiedener Teile von Datura Metel, Datura fastuosa und Datura stramonium indischer Herkunft: ANDREWS, *Soc.* **99**, 1872. — Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: DOBBIE, FOX, *Soc.* **103**, 1194. — l-Scopolamin liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid O-[β-Chlor-hydratropoyl]-scopin (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 150, 160; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247819; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **11**, 1021; KING, *Soc.* **115**, 975, 977). Beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak bildet sich Scopolaminschwefelsäure (s. u.) (WI., HUG; H.-LA R., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022, 1023). Geschwindigkeit der Racemisierung durch Natronlauge: HERZ, *C.* **1911** II, 67. Stabilisierung wäßr. Lösungen des Hydrobromids durch Zusatz mehrwertiger Alkohole (z. B. Mannit) oder Zucker (z. B. d-Glucose): STRAUB, D. R. P. 266415, 276554; *C.* **1913** II, 1718; **1914** II, 448. Hydrolytische Spaltung von l-Scopolamin in dl-Scopolin und l-Tropasäure durch Erhitzen mit $10^0/_0$iger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure: K., *Soc.* **115**, 481, 506, 507. — Zur physiologischen Wirkung auf Warmblüter vgl. HUG, *Ar. Pth.* **69**, 48; CUSHNY, *Ar. Pth.* **70**, 433; BIBERFELD, *Bio. Z.* **77**, 286. Synergistische Wirkung mit Urethan und mit Morphin bei der Narkose: HAUCKOLD, *C.* **1910** I, 2130; vgl. a. TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 137. — l-Scopolamin färbt sich mit Perhydrol-Schwefelsäure zuerst laubgrün, dann olivgrün und schließlich schmutzig braungrün (WASICKY, *Fr.* **54**, 393). Gibt beim Erwärmen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Schwefelsäure eine rote, später violettrot werdende Färbung (WA.). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Bromwasser und Brom-Kaliumbromid-Lösung: EDER, *C.* **1917** I, 448. Unterscheidung von Cocain mit Hilfe von Kaliumpermanganat: HANKIN, *C.* **1911** I, 1161. — Salze. Optisches Verhalten der Krystalle einiger Salze des l-Scopolamins: BOLLAND, *M.* **31**, 414. — Hydrochlorid. F: 200° (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **101**, 950). — Hydrobromid. Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F (wasserfrei): 193—194° (K., *Soc.* **115**, 478), 195° (WI., HUG; HUG). $[\alpha]_D$: —22,8° (wasserhaltiges Salz in Wasser; c = 2) (K., *Soc.* **115**, 504), —26,0° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 4) (WI., HUG; HUG). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune Blättchen (aus $2,5^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure). F: 191—192° (korr.; Zers.) (K., *Soc.* **115**, 504). — Pikrat. F: 191—192° (korr.; Zers.) (K., *Soc.* **115**, 505; vgl. CARR, R.; FINNEMORE, BRAITHWAITE, *Pharm. J.* [4] **35**, 137). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser (K.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{21}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S$. Platten (aus Essigester). F: 190—191° (korr.) (K., *Soc.* **115**, 980). $[\alpha]_D$: —7,6° (Wasser; c = 2). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{21}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$ (bei 95°). Nadeln (aus Essigester). F: 172,5—173,5° (korr.) (K., *Soc.* **115**, 981). $[\alpha]_D$: +28,1° (Wasser; c = 2).

**„Scopolaminschwefelsäure"** $C_{17}H_{21}O_7NS = CH_3 \cdot NC_7H_9O[O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H]$. *B.* Beim Behandeln von l-Scopolamin mit Schwefelsäuremonohydrat in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 149, 156; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022, 1023). — Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.) (H.-LA R., D. R. P. 247455), 244° (Zers.) (W., H.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (W., H.; H.-LA R., D. R. P. 247455). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. (W., H.). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (W., H.). — Ist gegen Permanganat beständig; addiert kein Brom (W., H.; H.-LA R., D. R. P. 247455). Liefert bei der Einw. von Natronlauge Aposcopolamin (W., H.; H.-LA R., D. R. P. 247819; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **11**, 1021). Gibt mit Bariumchlorid keine Fällung (H.-LA R., D. R. P. 247455; W., H.). — Physiologische Wirkung: TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 134.

```
    HC—CH——CH2
O<   |  N·CH3 CH·O·CO·CH(C6H5)·CH2·OH
    HC—CH——CH2
```

b) ***O-[d-Tropoyl]-scopin, d-Scopolamin, d-Hyoscin*** $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Spaltung von (schwach linksdrehendem) Scopolamin mittels α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in einem Gemisch von Essigester und absol. Alkohol (KING, *Soc.* **115**, 477, 501, 974, 982). — Sirup. — Gibt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren dl-Scopolin (K., *Soc.* **115**, 485, 974). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 54,5—55° (korr.), nach dem Trocknen bei 120° bei 197—198° (korr.) (K., *Soc.* **115**,

478, 503). $[\alpha]_D$: +23° (wasserhaltiges Salz in Wasser; c = 3). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus 2,5%iger Salzsäure). F: 208—209° (korr.; Zers.) (K., *Soc.* 115, 479, 503). — **Pikrat.** Nadeln. Zersetzt sich bei 187—188° (KING, *Soc.* 115, 478, 504). — **Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure** $C_{17}H_{21}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S + H_2O$. Blättchen oder Nadeln (aus Essigester). F (wasserfrei): 179—181° (korr.) (K., *Soc.* 115, 980). Schwer löslich in Essigester. $[\alpha]_D$: +29,3° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 2). — **Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure** $C_{17}H_{21}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 161,5—163,5° (korr.) (K., *Soc.* 115, 502). $[\alpha]_D^{16}$: +60,3° (Wasser; c = 2).

c) ***O-[dl-Tropoyl]-scopin, dl-Scopolamin, dl-Hyoscin,*** Atroscin $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 102)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Mischen gleicher Teile von d- und l-Scopolamin-hydrobromid in wäßr. Lösung (KING, *Soc.* 115, 478, 505). — Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 38—40° (korr.), die im Vakuum über $H_2SO_4$ wasserfrei werden (K.). — Physiologische Wirkung auf Warmblüter: HUG, *Ar. Pth.* 69, 48; vgl. hierzu CUSHNY, *Ar. Pth.* 70, 433. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 32, 122. — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr$. F: 185—186° (korr.) (K.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 3H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 414. F: 55—58° (K.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + AuBr_3$. F: 213—214° (korr.; Zers.) (K.). — **Pikrat.** Nadeln (aus Wasser). F: 177,5° bis 178,5° (korr.; Zers.) (K.; vgl. a. FINNEMORE, BRAITHWAITE, *Pharm. J.* [4] 35, 137).

(Formel: O< HC—CH——CH₂ / N·CH₃ CH·O·CO·CH(C₆H₅)·CH₂·OH / HC—CH——CH₂)

**O-Atropoyl-scopin-hydroxymethylat, N-Methyl-aposcopolaminiumhydroxyd** $C_{18}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. — **Jodid.** Prismen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.) (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* 79, 161). Schwer löslich in Wasser, Aceton und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

(Formel: O< HC——CH——CH₂ / (CH₃)₂N·OH CH·O·CO·C(C₆H₅):CH₂ / HC——CH——CH₂)

**O-[l-Tropoyl]-scopin-hydroxymethylat, N-Methyl-l-scopolaminiumhydroxyd, N-Methyl-l-hyosciniumhydroxyd** $C_{18}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 103)*. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf l-Scopolamin in absol. Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247456; *C.* 1912 II, 164; *Frdl.* 11, 1023). Das Sulfat erhält man aus dem Jodid bei Einw. von Silbersulfat (H.-LA R.; WILLSTÄTTER, HUG, *H.* 79, 158). — **Jodid.** F: 216—218° (H.-LA R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — **Sulfat.** Amorph. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther (H.-LA R.).

(Formel: O< HC——CH——CH₂ / (CH₃)₂N·OH CH·O·CO·CH(C₆H₅)·CH₂·OH / HC——CH——CH₂)

**Anhydrid des Schwefelsäureesters** $C_{18}H_{23}O_7NS = (CH_3)_2\overset{+}{N}C_7H_9O[O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot \overline{O}]$. *B.* Aus N-Methyl-l-scopolaminiumsulfat beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat und nachfolgenden Neutralisieren mit Ammoniak (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247456; *C.* 1912 II, 164; *Frdl.* 11, 1024; WILLSTÄTTER, HUG, *H.* 79, 150, 158). — Prismen (aus Wasser). F: 238—241° (H.-LA R.; W., H.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.-LA R.; W., H.). Reagiert neutral (W., H.). — Wird durch Bariumchlorid nicht gefällt (H.-LA R.; W., H.).

## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

**1. Isosalicylaldoxim, Salicylisoaldoxim** $C_7H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\overset{}{<}_O^{}>NH$.

**N-Phenyl-isosalicylaldoxim** $C_{13}H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot HC<_O>N\cdot C_6H_5$ *(S. 104)* s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 185.

**2. 5′-Oxy-2′.2′-dimethyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin] bezw. 2-[α-Oxy-isopropyl]-pyridin-aldehyd-(3)** $C_9H_{11}O_2N$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von 5′-Oxo-2′.2′-dimethyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin] mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer, schwach sauer gehaltener Lösung (SIMONIS, COHN, *B.* 47, 1242). — Blaßgelbes Pulver. F: 107—109°. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Soda-Lösung. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung in der Hitze.

(Formeln: I. Pyridinring mit —C(CH₃)₂—O—CH(OH)— ; II. Pyridinring mit ·C(CH₃)₂·OH und ·CHO)

## 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

### 1. Oxy-Verbindungen $C_7H_5O_2N$.

1. ***3-Oxy-α.β-benzisoxazol, 3-Oxy-indoxazen*** $C_7H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel.

**3-Äthoxy-α.β-benzisothiazol-1-dioxyd, O-Äthyl-saccharin, Pseudosaccharin-äthyläther** $C_9H_9O_3NS = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)}{SO_2}{\gg}N$ *(S. 108)*. Gibt bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin Saccharin-hydrazon (S. 267) (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 321).

2. ***2-Oxy-benzoxazol*** $C_7H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-benzoxazolin, Benzoxazolon, S. 269.

**Bis-[benzthiazolyl-(2)]-disulfid** $C_{14}H_8N_2S_4 = \left[C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}{>}C\cdot S-\right]_2$ *(S. 109)*. F: 180° (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 199).

### 2. Oxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. ***3-Oxy-[benzo-1.4-oxazin]*** $C_8H_7O_2N$, Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 3-Oxo-phenmorpholin, Phenmorpholon-(3), S. 273.

**3-Methoxy-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd, Sulfazon-methyläther** $C_9H_9O_3NS = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C\cdot O\cdot CH_3}{SO_2\cdot CH}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Sulfazon (S. 273) in verd. Natronlauge mit Methyljodid in Methanol bei 80° (CLAASZ, *B.* **49**, 352, 360). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure.

2. ***6-Oxy-2-methyl-benzoxazol*** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol** $C_9H_9ONS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Thioessigsäure-p-anisidid mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* **407**, 208). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 190—195° nicht näher beschriebenes 6-Amino-3-methoxy-phenylmercaptan, das beim Aufbewahren an der Luft in Bis-[6-amino-3-methoxy-phenyl]-disulfid, beim Behandeln mit salpetriger Säure in 6-Methoxy-[benzo-1.2.3-thiodiazol] übergeht.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. ***2-Oxy-5-phenyl-Δ²-oxazolin*** $C_9H_9O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}N}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 5-Phenyl-oxazolidon-(2), S. 276.

**2-Methylmercapto-5-phenyl-Δ²-thiazolin** $C_{10}H_{11}NS_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}N}{C_6H_5\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot S\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Phenyl-thiothiazolidon-(2) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1449). — Süßlich riechendes Öl. Löslich in Säuren. — $2C_{10}H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

2. ***4-Oxy-isozimtaldoxim, 4-Oxy-zimtisoaldoxim*** $C_9H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{}{O}{>}NH$.

**N-Phenyl-4-methoxy-isozimtaldoxim** $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{}{O}{>}N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 186.

### 4. 5-Oxy-2-phenyl-Δ²-dihydro-1.3-oxazin $C_{10}H_{11}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot HC\cdot CH_2\cdot N}{H_2C\text{—}O\text{—}C\cdot C_6H_5}$.

*B.* Beim Kochen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid mit 20%iger Kalilauge (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 824). — Nadeln (aus Essigester). F: 98°. Bildet mit Säuren Salze.

## 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. **5-Oxy-3-phenyl-isoxazol** $C_9H_7O_2N = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5), S. 276.

**5-Methoxy-3-phenyl-isoxazol** $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 113)*. *B.* Neben 2-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) beim Behandeln von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] **20** I, 248). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***5-Oxy-4-methyl-3-phenyl-isoxazol*** $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5), S. 283.

2. ***3(oder 5)-Oxymethyl-5(oder 3)-phenyl-isoxazol*** $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CH_2\cdot OH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**3(oder 5)-Phenoxymethyl-5(oder 3)-phenyl-isoxazol** $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α'-Phenoxy-α-benzoyl-aceton mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (VON WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 173). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 61°.

## 3. 4.5-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-oxazol $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$.

**4.5-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol** $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 902). — *B.* Beim Kochen von 4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazolin mit Zinkstaub in wäßr. Lösung (D., R.). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 71—72°. $Kp_{11}$: 175°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Essigester, löslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Diacetyl, Anissäure und andere Produkte.

# 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

## 1. Oxy-Verbindung $C_{10}H_7O_2N$, Formel I.

I. O—NH (naphthalene ring, OH) II. $O_2S$—NH (naphthalene ring, OH)

**Sultam der 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5), 4-Oxy-naphthsultam** $C_{10}H_7O_3NS$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von Naphthsultamchinon (S. 286) mit Zinnchlorür-Lösung in Alkohol (ZINCKE, *A.* **412**, 90). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol unter Zusatz von Zinnchlorür). Zersetzt sich oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen in Ammoniak, Soda-Lösung und Alkalilauge sind orangegelb. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft unter Bildung eines schwarzgrünen Niederschlags. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig Naphthsultamchinon.

**O.N-Diacetylderivat** $C_{14}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5 \langle \begin{matrix} N\cdot CO\cdot CH_3 \\ SO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Oxy-naphthsultam beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **412**, 91). — Nadeln (aus Eisessig). F: 199°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. — Ziemlich beständig gegen Alkalilauge.

**2-Chlor-4-oxy-naphthsultam** $C_{10}H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chlornaphthsultamchinon (S. 287) bei der Einw. von Zinnchlorür in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 96). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schwärzt sich bei 230° und schmilzt unter weiterer Zersetzung gegen 250°. Leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und Eisessig. Löslich in Soda-Lösung und Natronlauge mit orangegelber Farbe. — Oxydiert sich in alkal. Lösung schnell an der Luft.

**O.N-Diacetylderivat** $C_{14}H_{10}O_5NClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4Cl\langle{N\cdot CO\cdot CH_3 \atop SO_2}\rangle$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4-oxy-naphthsultam mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 97). — Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

**2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultam** $C_{10}H_5O_3NCl_2S$, Formel I. *B.* Aus Dichlornaphthsultamchinon (S. 287) bei der Einw. von Zinnchlorür in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 99). Bei der Reduktion von Dichlornaphthsultamchinondichlorid (S. 285) mit Zinnchlorür (Z.). — Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 220° dunkel und schmilzt unter weiterer Zersetzung gegen 254°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme. Löst sich in verd. Natronlauge und verd. Soda-Lösung mit gelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlornaphthsultamchinon. — **Natriumsalz.** Gelb, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultam $C_{10}H_5O_3NCl_2S$, Formel I. Vgl. auch „Naphthsultamchinondichlorid", S. 285.

**O.N-Diacetylderivat** $C_{14}H_9O_5NCl_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_3Cl_2\langle{N\cdot CO\cdot CH_3 \atop SO_2}\rangle$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultam mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 99). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 205—206°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. — Ziemlich beständig gegen wäßr. Alkalilauge; färbt sich bei Einw. von alkoh. Alkalilauge rot.

**2. 3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-[4-oxy-styryl]-isoxazol** $C_{12}H_{11}O_2N =$

$$\begin{matrix} HC & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} HC & \text{—} & C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$$

**3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-[4-(carbomethoxy-oxy)-styryl]-isoxazol** $C_{14}H_{13}O_4N =$

$$\begin{matrix} HC & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} HC & \text{—} & C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$$

*B.* Beim Kochen von 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* **51**, 1357). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122—124°.

## 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

**1. 2-Oxy-phenoxazin** $C_{12}H_9O_2N$, Formel II.

**2-Oxy-phenthiazin, „Oxythiodiphenylamin"** $C_{12}H_9ONS$, Formel III *(S. 115)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenthiazin-9-oxyd mit Eisessig im Rohr auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Eisessig (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **101**, 2295). — Farblose Krystalle (aus verd. Methanol), die sich an der Luft purpurrot färben (H., S.). — Einw. von Eisenchlorid in saurer, alkoholischer Lösung: H., S. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 266568; *C.* **1913** II, 1834; *Frdl.* **11**, 490.

**Phenthiazon (Phenazthion), „Thiazon", „Azthion"** $C_{12}H_7ONS$, s. nebenstehende Formel *(S. 115)* und **Salze** $[C_{12}H_7(OH)NS]Ac$, **2-Oxy-phenazthioniumsalze.** Zur Konstitution der Salze vgl. *Hptw. Bd. XXVII, S. 368.* — *B.* Beim Erhitzen von 2-Dialkylamino (oder Alkyl-aryl-amino)-phenazthioniumsalzen in wäßrig-alkalischer Lösung (KEHRMANN, *B.* **49**, 1015, 2835). — *Darst.* aus Thiodiphenylamin durch Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem verdünntem Alkohol: PUMMERER, GASSNER, *B.* **46**, 2324. — Absorptionsspektrum in wäßrig-alkoholischer Lösung und in Salzsäure: ECKERT, P., *Ph. Ch.* **87**, 611; P., E., G.,

*B.* 47, 1498. — Verhalten gegen konz. Salzsäure: P., E., G.; vgl. a. K., *B.* 46, 3038 Anm. 1. — **Perchlorat** $C_{12}H_7ONS + HClO_4 = [C_{12}H_7(OH)NS]ClO_4$. *B.* Aus Phenthiazon in Eisessig beim Zusatz von 20%iger Perchlorsäure-Lösung unter Kühlung (P., E., G.). Braune Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aceton mit braunroter Farbe, ziemlich schwer in Eisessig. — **Verbindung von 1 Mol 2-Oxy-phenazthioniumperchlorat mit 1 Mol 2-Oxy-phenthiazin und 1 Mol Perchlorsäure, „halbchinoides" 2-Oxy-phenazthionium-perchlorat** $[C_{12}H_7(OH)NS]ClO_4 + C_{12}H_9ONS + HClO_4$. *B.* Beim Behandeln von Phenthiazon mit Perchlorsäure und Hydrochinon in essigsaurer Lösung unter Kühlung (P., E., G.). Violette, schwarzglänzende Nadeln mit 1 $H_2O$. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton mit braunroter, in Nitrobenzol mit violetter Farbe.

**2-Methoxy-phenthiazin** $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_4{<}{}^{NH}_{S}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenthiazon mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Hinzufügen von Dimethylsulfat bei 0° (Pummerer, Gassner, *B.* 46, 2325). — Blättchen (aus Ligroin). F: 159° (Kehrmann, Diserens, *B.* 48, 327 Anm. 4), 163° (P., G.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in heißem Ligroin, löslich in Alkohol (P., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe; die Lösung wird beim Aufbewahren grün, beim Aufgießen auf Eis zunächst braunrot, dann violett (P., G.). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Alkohol 2-Methoxy-phenthiazin-9-oxyd (K., D.).

**2-Methoxy-phenazthioniumhydroxyd** $C_{13}H_{11}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution der Salze vgl. *Hptw. Bd. XXVII, S. 368.* — **Perchlorat** $C_{13}H_{10}ONS\cdot ClO_4$. *B.* Aus 2-Methoxy-phenthiazin-9-oxyd beim Lösen in 70%iger Perchlorsäure-Lösung (Kehrmann, Diserens, *B.* 48, 328). Braune Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht dunkelgrün, in dünner rosa. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — **Verbindung von 1 Mol 2-Methoxy-phenazthioniumperchlorat mit 1 Mol 2-Methoxy-phenthiazin und 1 Mol Perchlorsäure, „halbchinoides" 2-Methoxy-phenazthioniumperchlorat** $C_{13}H_{10}ONS\cdot ClO_4 + C_{13}H_{11}ONS + HClO_4$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-phenthiazin mit Chinon und Perchlorsäure in essigsaurer Lösung (Pummerer, Eckert, Gassner, *B.* 47, 1505; vgl. P., G., *B.* 46, 2317, 2325). Violette Nadeln mit 1 $H_2O$. Löslich in Nitrobenzol mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Braunrot übergeht (P., G.; P., E., G.). Die Lösung in Wasser ist braunrot, in konz. Schwefelsäure zunächst rotviolett, dann schmutzig grünbraun (P., G.; P., E., G.). Wird beim Stehenlassen der wäßr. Lösung, schneller beim Kochen, unter Bildung von Phenthiazon verseift (P., G.; K., D.).

[Formel: $[C_6H_4 \cdot N \cdot S \cdot C_6H_3\cdot O\cdot CH_3]OH$]

**2-Methoxy-phenthiazin-9-oxyd** $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_4{<}{}^{NH}_{SO}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 2-Methoxy-phenthiazin in Alkohol (Kehrmann, Diserens, *B.* 48, 327). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°.

**2-Benzoyloxy-phenthiazin** $C_{19}H_{13}O_2NS = C_6H_4{<}{}^{NH}_{S}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenthiazon mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und nachfolgenden Benzoylieren nach Schotten-Baumann (Pummerer, Gassner, *B.* 46, 2326). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Chloroform; leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig.

**10-Methyl-2-oxy-phenthiazin** $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_4{<}{}^{N(CH_3)}_{S}{>}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-phenthiazin-9-oxyd mit Eisessig im Rohr auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Eisessig (Hilditch, Smiles, *Soc.* 101, 2296). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 128°. — Liefert bei der Oxydation an der Luft oder mit Eisenchlorid eine purpurbraune Substanz.

## 2. α-Furyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol $C_{14}H_{13}O_2N$, Formel I (R = H).

I. [Formel: $C_6H_4{<}{}^{C-CH(O\cdot R)-C\cdot O\cdot CH}_{NH-C\cdot CH_3}$, $HC{=\!=}CH$]

**Methyläther** $C_{15}H_{15}O_2N$, Formel I (R = $CH_3$). *B.* Beim Stehenlassen von 2-Methyl-indol mit Furfurol in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Scholtz, *B.* 46, 2141, 2142). — Blaßgelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 108°. Sehr leicht löslich in Methanol.

**Äthyläther** $C_{16}H_{17}O_2N$, Formel I (R = $C_2H_5$). *B.* Aus 2-Methyl-indol und Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Scholtz, *B.* 46, 2141, 2142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

3. **4(oder 5)-Oxy-3.5-diphenyl-isoxazolidin** $C_{15}H_{15}O_2N$ = 
$HO\cdot HC$—$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot NH$ oder $H_2C$—$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot(HO)C\cdot O\cdot NH$.

4(oder 5)-Oxy-3-phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-isoxazolidin $C_{15}H_{14}O_4N_2$ = $HO\cdot HC$—$CH\cdot C_6H_5$ / $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot O\cdot NH$ oder $H_2C$—$CH\cdot C_6H_5$ / $O_2N\cdot C_6H_4\cdot(HO)C\cdot O\cdot NH$. *B.* Bei kurzem Kochen der β-Form des α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd-oxims mit überschüssigem Kaliumjodid in Eisessig (BODFORSS, *B.* **51**, 203, 206). — Prismen (aus Methanol). F: 145—146°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Liefert bei Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure ein Nitrosoderivat [blaßgelbes Öl]. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Benzol-Lösung bildet sich eine unbeständige krystallinische Verbindung, die bei ca. 135—140° (Zers.) schmilzt.

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_9O_2N$.

1. *2-[2-Oxy-phenyl]-benzoxazol* $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

2-[2-Oxy-phenyl]-benzthiazol $C_{13}H_9ONS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 118)*. Zur Konstitution vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078; B., CORBITT, *Am. Soc.* **48** [1926], 786; LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **54** [1932], 379; B., NAIMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1529. — *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Salicylaldehyd auf 1 Mol salzsaures 2-Amino-thiophenol in wäßrig-alkoholischer Lösung (CLAASZ, *B.* **49**, 1142, 1145). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130° (CL.).

2. *2-[4-Oxy-phenyl]-benzoxazol* $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

2-[4-Methoxy-phenyl]-benzoxazol $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von Anisamid mit 2-Amino-phenol (SKRAUP, *A.* **419**, 83). — Hellrosa Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 101° (SK.). $Kp_{742}$: ca. 363° (SK.). — Geschwindigkeit der Zersetzung bei Einw. von 20,2%iger Salzsäure bei 108°: SK., MOSER, *B.* **55** [1922], 1099, 1100; vgl. SK.

2-[4-Methoxy-phenyl]-benzthiazol(?) $C_{14}H_{11}ONS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$(?) *(vgl. S. 118)*. Zur Konstitution vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078; B., CORBITT, *Am. Soc.* **48** [1926], 783; LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **54** [1932], 379; B., NAIMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1529. — *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol Anisaldehyd mit 1 Mol salzsaurem 2-Amino-thiophenol in wäßrig-alkoholischer Lösung (CLAASZ, *B.* **49**, 1142, 1146). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 105° (CL.). Schwer löslich (CL.).

### 2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_2N$.

1. *4-Oxy-3.5-diphenyl-$\Delta^2$-isoxazolin* $C_{15}H_{13}O_2N$ = $HO\cdot HC$—$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 196) mit 2 Mol salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (WIDMAN, *B.* **49**, 479, 2780). Aus α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenoxyd-oxim (F: 148—149°) bei der Einw. von kalter, wäßriger Kalilauge oder wenig Chlorwasserstoff (W., *B.* **49**, 480, 2779, 2780). — Nadeln. F: 169—169,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 3.5-Diphenyl-isoxazol.

Ein Stereoisomeres des 4-Oxy-3.5-diphenyl-$\Delta^2$-isoxazolins dürfte vielleicht in der Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N$ vom Schmelzpunkt 161° (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 197, Z. 9 v. o.) vorliegen (vgl. WIDMAN, *B.* **49**, 2781).

O-Acetylderivat $C_{17}H_{15}O_3N$ = $\begin{array}{c}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3.5-diphenyl-$\Delta^2$-isoxazolin mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, *B.* **49**, 2780). — Blätter F: 175—176°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

2. ***5-Oxy-3.5-diphenyl-$\Delta^2$-isoxazolin*** $C_{15}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{c}H_2C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)(HO)C\cdot O\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-γ-oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (WIDMAN, *B.* **49**, 2779). — Blätter (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure eine unscharf bei ca. 100° schmelzende Verbindung, die bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in 3.5-Diphenyl-isoxazol übergeht.

## 8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

### Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$.

1. ***5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazol*** $C_{15}H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N\end{array}$.

**5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol** $C_{16}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N\end{array}$ *(S. 120)*. *B.* Aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd-oxim (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 319), 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-$\Delta^2$-isoxazolin oder 5-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-$\Delta^2$-isoxazolin beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2783).

2. ***5-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-oxazol*** $C_{15}H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol-diazoniumchlorid-(4) mit Wasser (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1313). — Nadeln. F: 240—250°. Schwer löslich. Löslich in Alkalilauge mit blauer Fluorescenz.

**5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol** $C_{16}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 121)*. *B.* Beim Behandeln von ω-Anisoylamino-acetophenon mit konz. Schwefelsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1304). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. Die Lösungen in Benzol und Alkohol fluorescieren schwach blau. — Pikrat $C_{16}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 191°.

3. ***2-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-oxazol*** $C_{15}H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

**2-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-oxazol** $C_{16}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ *(S. 121)*. *B.* Beim Behandeln von ω-Benzamino-4-methoxy-acetophenon mit konz. Schwefelsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1305). — Prismen (aus Äther). F: 83—84°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther. Die Lösungen fluorescieren blau.

## 9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. ***7-Oxy-1.2-benzo-phenoxazin*** $C_{16}H_{11}O_2N$, Formel I.

I. [Structure: NH, O, ·OH] II. [Structure: NH, S, ·OH]

**7-Oxy-1.2-benzo-phenthiazin** $C_{16}H_{11}ONS$, Formel II. *B.* Beim Schmelzen von [4-Oxy-phenyl]-β-naphthylamin mit Schwefel (AGFA, D. R. P. 266568; *C.* 1913 II, 1834; *Frdl.* **11**, 490). — Krystalle (aus Dichlorbenzol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA. — Natriumsalz. Grüngelbe Blättchen.

2. ***2-Oxy-3.4-benzo-phenoxazin*** $C_{16}H_{11}O_2N$, Formel I.

**3.4 - Benzo - phenoxazon - (2)** („Naphthophenoxazon" von Kehrmann) $C_{16}H_9O_2N$, Formel II *(S. 121)*. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Benzo-phenoxazin mit Eisenchlorid in Alkohol (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELITCH, *Helv.* **2**, 658). Neben N-Phenyl-3.4-benzo-phenoxazim-(2) beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit salzsaurem 2-Amino-phenol in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (G., L.-S.).

2. **5-[4-Oxy-phenyl]-2-styryl-oxazol** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot \overset{HC \text{---} N}{C\cdot O\cdot C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$.

**5 - [4 - Methoxy - phenyl] - 2 - styryl - oxazol** $C_{18}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \overset{HC \text{---} N}{C\cdot O\cdot C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ *(S. 123)*. *B.* Beim Behandeln von ω-Cinnamoylamino-4-methoxy-acetophenon mit konz. Schwefelsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1306). — Prismen (aus Petroläther, Äther oder Alkohol). F: 137°. Löslich in Alkohol und Äther mit intensiv blauer Fluorescenz.

## 10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

**2-[4-Oxy-phenyl]-phenoxazin** $C_{18}H_{13}O_2N$, Formel III.

**2 - [4 - Oxy - phenyl] - phenthiazin** $C_{18}H_{13}ONS$, Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von o.o-Thiodiphenochinonanil (s. u.) mit Ammoniumsulfid in Pyridin (PESCI, *G.* **46** I, 110). — Krystalle (aus absol. Alkohol). — Oxydiert sich leicht an der Luft.

**„o.o-Thiodiphenochinonanil"** $C_{18}H_{11}ONS$, s. nebenstehende Formel, und Salze $[C_{18}H_{11}(OH)NS]Ac$, 2-[4-Oxy-phenyl]-phenazthioniumsalze. *B.* Beim Kochen eines Gemisches von Phenthiazin und Anilin mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol (PESCI, *G.* **46** I, 107). — Gelbrote, metallischglänzende Blättchen (aus Benzin). F: 150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Pyridin. — Gibt mit Anilin in Eisessig + Benzol Thiodiphenochinonanilanilid (Syst. No. 4382). — $C_{18}H_{11}ONS + HCl = [C_{18}H_{11}(OH)NS]Cl$. Dunkelgrüne, metallischglänzende Nadeln. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe. Wird in verdünnter wäßriger Lösung hydrolysiert. Die wäßr. Lösung färbt Wolle und Seide blaugrün; bei nachfolgender Behandlung mit Basen wird die Farbe rotviolett. — $2C_{18}H_{11}ONS + 2HCl + ZnCl_2 = 2[C_{18}H_{11}(OH)NS]Cl + ZnCl_2$. Dunkelgrüne, kupferglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in 20%iger Zinkchlorid-Lösung.

## 11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.

**5'-Oxy-2'.2'.5'-triphenyl-2'.5'-dihydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin]** $C_{25}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-[α-Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin, Ergw. Bd. XX/XXII, S. 468.

**5'-Acetoxy-2'.2'.5'-triphenyl-2'.5'-dihydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin]** $C_{27}H_{21}O_3N$ = $NC_5H_3{<}\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)(C_6H_5)\end{matrix}{>}O$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin durch Acetylierung (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1244). — F: 220—222°.

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**3.4-Dioxy-isozimtaldoxim, 3.4-Dioxy-zimtisoaldoxim** $C_9H_9O_3N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot HC\!<\!\underset{O}{}\!>\!NH$.

**N-Phenyl-3.4-dimethoxy-isozimtaldoxim** $C_{17}H_{17}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot HC\!<\!\underset{O}{}\!>\!N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 188.

**N-Phenyl-3-methoxy-4-äthoxy-isozimtaldoxim** $C_{18}H_{19}O_3N$ = $(C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot HC\!<\!\underset{O}{}\!>\!N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 188.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

**Dioxy-Verbindung** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I.

**Sultam der 4-Amino-1.2-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 3.4-Dioxy-naphthsultam** $C_{10}H_7O_4NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von Oxy-naphthsultamchinon (S. 356) mit Zinnchlorür-Lösung (ZINCKE, *A.* **412**, 94). — Blaßgelbe Nadeln. F: 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. Löst sich in Alkalilauge mit rotbrauner Farbe; die Lösung wird an der Luft blaugrün und schließlich rötlich unter Bildung von Oxy-naphthsultamchinon.

**O.O.N-Triacetylderivat** $C_{16}H_{13}O_7NS = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_4<\begin{smallmatrix}N\cdot CO\cdot CH_3\\ SO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-naphthsultam bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 94). — Blättchen (aus Eisessig). F: 222°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol. — Beständig gegen kalte Alkalilauge.

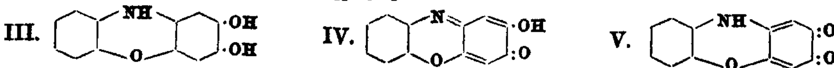
**2-Chlor-3.4-dioxy-naphthsultam** $C_{10}H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Chlor-oxy-naphthsultamchinon (S. 356) mit Zinnchlorür in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 102). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 256° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Löslich in verd. Alkalilauge mit gelbroter Farbe; die Lösung färbt sich bald grünviolett und wird schließlich fast farblos unter Bildung von Chlor-oxy-naphthsultamchinon. Dieses bildet sich auch bei der Oxydation mit Salpetersäure.

**O.O-Diacetylderivat** $C_{14}H_{10}O_6NClS = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_3Cl<\begin{smallmatrix}NH\\ SO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Chlor-3.4-dioxy-naphthsultam bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 102, 103). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 285° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Löst sich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich bald schmutzigviolett und schließlich rötlich unter Bildung von Chlor-oxy-naphthsultamchinon.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

**Dioxy-Verbindungen** $C_{12}H_9O_3N$.

1. ***2.3-Dioxy-phenoxazin*** $C_{12}H_9O_3N$, Formel III.




**3-Oxy-phenoxazon-(2)** bezw. **2.3-Dioxo-dihydrophenoxazin, Phenoxazinchinon-(2.3)** $C_{12}H_7O_3N$, Formel IV bezw. V *(S. 127).*

*S. 127, Z. 11 v. o. statt „B.* **35**, *1817)" lies „B.* **35**, *2817)".*

2. ***2.7-Dioxy-phenoxazin, Hydroresorufin*** $C_{12}H_9O_3N$, Formel I.

I. HO·[NH, O]·OH  II. $CH_3$·O·[N, O]:O

**7-Methoxy-phenoxazon-(2), Resorufinmethyläther** $C_{13}H_9O_3N$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Resorufins (KEHRMANN, *A.* **372**, 352). — Leicht löslich in Chloroform und Alkohol mit orangegelber Farbe, unlöslich in kaltem Wasser und verd. Alkalien.

**2.7-Dimethoxy-phenazoxoniumhydroxyd** $C_{14}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution der Salze vgl. *Hptw. Bd. XXVII, S. 368.* — *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Resorufinmethyläther mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *A.* **372**, 353). — Chlorid. Metallgrünes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{12}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaugrüne Blätter. Schwer löslich in Wasser mit rosa Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot und wird auf Wasserzusatz gelbrosa. — Methylschwefelsaures Salz. Dunkler krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Wasser mit gelblichroter Farbe. Zersetzt sich beim Stehenlassen der wäßr. Lösung unter Bildung von Resorufinmethyläther.

**1.3.6.8-Tetrabrom-7-oxy-phenoxazon-(2), Tetrabromresorufin, „fluorescierendes Resorcinblau"** $C_{12}H_3O_3NBr_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 130)*. Lichtabsorption und Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln: LÉPINE, *Ann. Physique* [9] **4**, 215, 219, 224.

**7-Oxy-phenthiazon-(2), Thionol** $C_{12}H_7O_2NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 130)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol unter Kühlung (ECKERT, *M.* **34**, 1958, 1960). — Löslich in Natriumacetat-Lösung mit blauvioletter Farbe und brauner Fluorescenz.

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

**1. 2-[3.4-Dioxy-phenyl]-benzoxazol** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzthiazol** $C_{14}H_{11}O_2NS$ = $C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3081; B., CORBITT, *Am. Soc.* **48** [1926], 783; LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **54** [1932], 379; B., NAIMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1529. — *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Vanillin mit 1 Mol salzsaurem 2-Amino-thiophenol in wäßr. Lösung (CLAASZ, *B.* **49**, 1142, 1145; B., ST.). Aus Vanillin und dem Zinksalz des 2-Amino-thiophenols beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Eisessig-Lösung (B., ST.). — Blaßgelbe Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 175,5° (korr.) (B., ST.; vgl. CL.). Die Lösung in alkoh. Alkalilauge fluoresciert purpurn (B., ST.).

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_3N$.

1. ***4-Oxy-5-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-$\Delta^2$-isoxazolin*** $C_{15}H_{13}O_3N$ =
HO·HC——C·$C_6H_4$·OH
$C_6H_5$·HC·O·N

**4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_{16}H_{15}O_3N$ =
HO·HC——C·$C_6H_4$·O·$CH_3$
$C_6H_5$·HC·O·N
. *B.* Beim Kochen von α-Chlor-β-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2784, 2790). Bei kurzem Erwärmen von α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd mit 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (J.). Aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd-oxim bei längerem Aufbewahren, beim Stehenlassen in alkal. Lösung oder beim Zusatz von verd. Mineralsäure zur warmen alkoholischen Lösung (J.). — Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol.

**4 - Acetoxy - 5 - phenyl - 3 - [4 - methoxy - phenyl] - Δ² - isoxazolin** $C_{18}H_{17}O_4N$ =
$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot HC$ —— $C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N$
. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-isoxazolin mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* 49, 2790). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

2. ***5 - Oxy - 5 - phenyl - 3 - [4 - oxy - phenyl] - Δ² - isoxazolin*** $C_{15}H_{13}O_3N$ =
$H_2C$ —— $C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$(C_6H_5)(HO)C\cdot O\cdot N$
.

**5 - Oxy - 5 - phenyl - 3 - [4 - methoxy - phenyl] - Δ² - isoxazolin** $C_{16}H_{15}O_3N$ =
$H_2C$ —— $C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(HO)C\cdot O\cdot N$
bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-α-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan mit 1,5 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* 49, 2784, 2790). In geringer Menge beim Kochen einer alkoh. Lösung von α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd mit 3 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid (J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. — Wird beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure in 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol über.

**5 - Acetoxy - 5 - phenyl - 3 - [4 - methoxy - phenyl] - Δ² - isoxazolin** $C_{18}H_{17}O_4N$ =
$H_2C$ —— $C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(CH_3\cdot CO\cdot O)C\cdot O\cdot N$
. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-isoxazolin mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* 49, 2790). — Blätter (aus Alkohol). F: 152—153°.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

**3.5-Bis-[4-oxy-styryl]-isoxazol** $C_{19}H_{15}O_3N$ =
$HC$ —— $C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot N$
.

**3.5 - Bis - [4 - (carbomethoxy - oxy) - styryl] - isoxazol** $C_{23}H_{19}O_7N$ =
$HC$ —— $C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$
$CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus Bis-[4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1358). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178—180°.

# C. Trioxy-Verbindungen.

## 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$.

**2.4.5-Trioxy-isobenzaldoxim, 2.4.5-Trioxy-benzisoaldoxim** $C_7H_7O_4N$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot HC\overset{}{<}_{O}>NH$.

**N - Phenyl - 2.4.5 - trimethoxy - isobenzaldoxim, N - Phenyl - asarylisoaldoxim** $C_{16}H_{17}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot HC<_{O}>N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 189.

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

**2-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-benzoxazol** $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{N}_{O}>C\cdot C_6H_2(OH)_3$

**2 - [2.4.5 - Trimethoxy - phenyl] - benzthiazol** $C_{16}H_{15}O_3NS$ =
$C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von [2.4.5-Trimethoxy-thiobenzoesäure]-anilid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* 42 II, 355). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193—195°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

#### 1. Oxo-Verbindungen $C_3H_5O_2N$.

1. *2-Oxo-oxazolidin, Oxazolidon-(2), Anhydro-[(β-oxy-äthyl)-carbamidsäure]* $C_3H_5O_2N = \begin{matrix} H_2C — NH \\ H_2C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ *(S. 135).* Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 8 Anm. 1 und S. 662. — *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von β-Amino-äthylalkohol in Chloroform in Gegenwart von Bleicarbonat (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1662). — Krystalle (aus Chloroform). F: 88—90°.

**Oxazolidon-(2)-imid** bezw. **2-Amino-$\Delta^2$-oxazolin** $C_3H_6ON_2 = \begin{matrix} H_2C — NH \\ H_2C \cdot O \cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C — N \\ H_2C \cdot O \cdot C \cdot NH_2 \end{matrix}$, **O.N-Äthylen-isoharnstoff** *(S. 135). B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-[β-Brom-äthyl]-harnstoff beim Aufbewahren, Schmelzen oder Erwärmen mit Wasser (GABRIEL, *B.* **50**, 826). — $C_3H_6ON_2 + HBr$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 106°. Zerfließt an der Luft.

**3-Phenyl-thiazolidon-(2)-benzylimid, N-Phenyl-N'-benzyl-S.N-äthylen-isothioharnstoff** $C_{16}H_{16}N_2S = \begin{matrix} H_2C — N \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Äthylenbromid und N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff auf 150—165° und Behandeln des erhaltenen Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (KUČERA, *M.* **35**, 151). — Öl. Löslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und 20%iger Salzsäure bei 50—60° die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ [Anhydrid der Phenyl-benzyl-taurocarbaminsäure $\begin{matrix} H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \\ H_2C — SO_2 — N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?)]. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (KUČERA, *M.* **35**, 152). — *B.* Durch Oxydation von 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-benzylimid mit Kaliumchlorat und 20%iger Salzsäure bei 50—60° (K., *M.* **35**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Barytlauge erhält man Benzylamin.

**3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-anil, N-Phenyl-N'-p-tolyl-S.N'-äthylen-isothioharnstoff** $C_{16}H_{16}N_2S = \begin{matrix} H_2C — N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 138). B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Äthylenbromid und N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff auf 170° und Behandeln des erhaltenen, wasserlöslichen Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (KUČERA, *M.* **35**, 154; vgl. DAINS und Mitarbeiter, *Am. Soc.* **47** [1925], 1987). — Blättchen. F: 127° (D. u. M.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und 20%iger Salzsäure die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ (s. u.) (K.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ [Anhydrid der Phenyl-p-tolyl-taurocarbaminsäure $\begin{matrix} H_2C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \\ H_2C — SO_2 — N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?)]. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (KUČERA, *M.* **35**, 155). — *B.* Durch Oxydation von 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-anil mit Kaliumchlorat und 20%iger Salzsäure bei 50—60° (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Anilin und das Bariumsalz des N-p-Tolyl-taurins (Ergw. Bd. XI/XII, S. 432).

**Thiothiazolidon-(2)** bezw. **2-Mercapto-$\Delta^2$-thiazolin** $C_3H_5NS_2$ = $\begin{matrix} H_2C—NH \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot SH \end{matrix}$ *(S. 140)*. — $O_2N\cdot HgC_3H_4NS_2$. Krystallinischer Niederschlag (RÂY, *Soc.* **109**, 607). Wird beim Trocknen im Vakuum hellgelb. Gibt bei der Einw. von Äthyljodid eine Verbindung $C_8H_{13}N_2I_3S_4Hg$ (gelbbraun, amorph).

2. ***Anhydro-[(α-oxy-äthyl)-carbamidsäure]*** $C_3H_5O_2N$ = $O<\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CO \end{matrix}>NH$.

**Verbindung** $C_{15}H_{14}N_3ClS$ = $S<\begin{matrix} CCl(CH_3) \\ C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 142)* ist von BUSCH, RENNER, *B.* **67** [1934], 385 als 3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil (Syst. No. 4543) erkannt worden.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_4H_7O_2N$.

1. ***2-Oxo-4-methyl-oxazolidin, 4-Methyl-oxazolidon-(2)*** $C_4H_7O_2N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—NH \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**3-Phenyl-4-chlormethyl-oxazolidon-(2)** $C_{10}H_{10}O_2NCl$ = $\begin{matrix} CH_2Cl\cdot HC—N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Carbanilsäure-[β.γ-dichlor-propylester] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 218) beim Behandeln mit 33%iger Kalilauge oder in besserer Ausbeute aus Carbanilsäure-[γ-chlor-β-brom-propylester] beim Kochen mit 33%iger Kalilauge (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 359). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—78°. Unlöslich in Wasser.

**4-Methyl-thiazolidon-(2)-imid** bezw. **2-Amino-4-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_4H_8N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—NH \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei wiederholtem Eindampfen einer wäßr. Lösung von bromwasserstoffsaurem β-Brom-isopropylamin mit 1 Mol Kaliumrhodanid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 813). — $C_4H_8N_2S + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 128—129°. — Pikrat $C_4H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 230° und 244° (Zers.).

**4-Methyl-thiazolidon-(2)-anil** bezw. **2-Anilino-4-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_{10}H_{12}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—NH \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-isopropyl]-N'-phenyl-thioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **49**, 2122). — Nadeln (aus Petroläther). F: 91°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Goldchlorid, Platinchlorid oder Pikrinsäure krystallisierte Salze.

**4-Methyl-thiothiazolidon-(2)** bezw. **2-Mercapto-4-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_4H_7NS_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—NH \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot SH \end{matrix}$ *(S. 143)*. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem β-Brom-isopropylamin bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff und 1n-Natronlauge (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 814). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: 98,5—99°. Löst sich in Alkalilauge und wird hieraus durch Ammoniumchlorid wieder gefällt.

2. ***2-Oxo-5-methyl-oxazolidin, 5-Methyl-oxazolidon-(2)*** $C_4H_7O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**5-Chlormethyl-oxazolidon-(2)** $C_4H_6O_2NCl$ = $\begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_2Cl\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 145)*. *B.* Aus N-Acetyl-carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester] (Ergw. Bd. III/IV, S. 14) beim Behandeln mit starker Kalilauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 460). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf N-Benzoyl-carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester] (Ergw. Bd. IX, S. 105), zuletzt auf dem Wasserbad (J., G.). — Prismen (aus Benzol). F: 106°. — Gibt bei der Einw. von Phenylisocyanat bei 100° 3-Anilinoformyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2); reagiert analog mit Benzoyl-isocyanat. — $AgC_4H_5O_2NCl$. Gelatinöser Niederschlag.

**3-Phenyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)** $C_{10}H_{10}O_2NCl = \begin{matrix} H_2C—N\cdot C_6H_5 \\ CH_2Cl\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 145)*. *B.* Beim Erhitzen der Carbanilsäureester des β.β'-Dichlor-isopropylalkohols oder des inakt. β'-Chlor-β-brom-isopropylalkohols (Ergw. Bd. XI/XII, S. 219) mit starker Kalilauge auf 100° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 357). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—105°. Schwer löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

**5-Chlormethyl-oxazolidon-(2)-carbonsäure-(3)-anilid, 3-Anilinoformyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)** $C_{11}H_{11}O_3N_2Cl = \begin{matrix} H_2C—N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_2Cl\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylisocyanat auf 100° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 462). — Tafeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

**3-Benzaminoformyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2)** $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl = \begin{matrix} H_2C—N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_2Cl\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) mit Benzoyl-isocyanat auf 100° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **44**, 462). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 131—132°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid** bezw. **2-Amino-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$ *(S. 146)*. *B.* {Beim Erhitzen von .... (GABRIEL, *B.* **22**, 2985}; vgl. BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 272). — Das Nitrit (s. u.) liefert bei längerem Kochen in Alkohol eine bei 84° schmelzende Verbindung (krystallin; gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion) (B., L.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 127° (B., L.). — $C_4H_8N_2S + HNO_2$. *B.* Aus salzsaurem 5-Methyl-thiazolidon-(2)-imid durch Einw. von 1 Mol Natriumnitrit-Lösung (B., L.). Nadeln (aus Alkohol + Äther).

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-anil** bezw. **2-Anilino-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_{10}H_{12}N_2S = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 147)*. *B.* Aus N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff beim Kochen mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G.* **45** I, 33). — Blättchen (aus Wasser). F: 117°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-[4-chlor-anil]** bezw. **2-[4-Chlor-anilino]-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_{10}H_{11}N_2ClS = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Aus N-Allyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff bei der Einw. von Acetylchlorid auf dem Wasserbad (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°. — $C_{10}H_{11}N_2ClS + HCl$. F: 226°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-[4-brom-anil]** bezw. **2-[4-Brom-anilino]-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_{10}H_{11}N_2BrS = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff bei der Einw. von Acetylchlorid auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure unter Druck bei 100° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 138). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren. — Pikrat. F: 156°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-m-tolylimid** bezw. **2-m-Toluidino-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem N-Allyl-N'-m-tolyl-thioharnstoff bei der Einw. von Acetylchlorid auf dem Wasserbad (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol, Petroläther und verd. Säuren. — Pikrat. F: 158°.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-semicarbazon** bezw. **1-[5-Methyl-$\Delta^2$-thiazolinyl-(2)]-semicarbazid** $C_5H_{10}ON_4S = \begin{matrix} H_2C—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C—N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-[Allylthiocarbaminyl]-semicarbazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 392) mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 271). —

Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in verd. Essigsäure, unlöslich in Alkalien. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine gelbliche Färbung, die an der Luft allmählich nach Grün umschlägt.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-[4-phenyl-semicarbazon]** bezw. **4-Phenyl-1-[5-methyl-$\Delta^2$-thiazolinyl-(2)]-semicarbazid** $C_{11}H_{14}ON_4S$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\text{—}N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Phenyl-1-[allylthiocarbaminyl]-semicarbazid mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 272). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 157°. Leicht löslich in heißem Alkohol, erheblich schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

**5-Methyl-thiazolidon-(2)-thiosemicarbazon** bezw. **1-[5-Methyl-$\Delta^2$-thiazolinyl-(2)]-thiosemicarbazid** $C_5H_{10}N_4S_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C{:}N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\text{—}N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-[Allylthiocarbaminyl]-thiosemicarbazid mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, fast unlöslich in Äther; löslich in verd. Säuren und Laugen. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure ein Nitrosamin, das leicht in eine braune Verbindung übergeht [vielleicht $(C_4H_6NS)N{:}N\cdot CS\cdot NH_2$]. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Azin des 5-Methyl-thiazolidons-(2), Bis-[5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** bezw. **N.N'-Bis-[5-methyl-$\Delta^2$-thiazolinyl-(2)]-hydrazin** $C_8H_{14}N_4S_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}NH \quad HN\text{—}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C{:}N\cdot N{:}C\cdot S\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\text{—}N \quad N\text{—}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 149)*. *B.* Bei der Reduktion von 5.5'-Dimethyl-[2.2'-azo-($\Delta^2$-thiazolin)] (Syst. No. 4393) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 267). — Gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol 5.5'-Dimethyl-[2.2'-azo-($\Delta^2$-thiazolin)]. Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure erhält man ein Mononitrosoderivat (s. u.). — Beim Lösen in alkoh. Alkalilauge entsteht eine dunkelviolette Färbung.

Mononitrosoderivat $C_8H_{13}ON_5S_2$ = $C_8H_{13}N_4S_2(NO)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 266). — Nadeln (aus Benzol). Bräunt sich gegen 120° und schmilzt bei 133° unter Abgabe nitroser Gase. Wird beim Aufbewahren allmählich schwarzbraun. Die Lösungen des Mononitrosoderivats zersetzen sich sehr leicht unter Abgabe von nitrosen Gasen. Bei kurzem Kochen mit Alkohol erhält man 5.5'-Dimethyl-[2.2'-azo-($\Delta^2$-thiazolin)] (Syst. No. 4393).

Dinitrosoderivat $C_8H_{12}O_2N_6S_2$ = $C_8H_{12}N_4S_2(NO)_2$ *(S. 149)*. Die im *Hptw.* beschriebene Verbindung konnte von BUSCH und LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 266 nicht wieder erhalten werden.

**5-Methyl-thiothiazolidon-(2)** bezw. **2-Mercapto-5-methyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_4H_7NS_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\text{—}N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot SH\end{matrix}$ *(S. 152)*. Gibt bei mehrtägigem Kochen mit 20%iger Salzsäure oder bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° salzsaures 1-Amino-propanthiol-(2) (MYLIUS, *B.* **49**, 1096).

3. **2-Oxo-4.4.6-trimethyl-tetrahydro-1.3-oxazin** $C_7H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH \\ CH_3\cdot HC\text{——}O\text{——}CO\end{matrix}$ *(S. 153)*. *B.* Durch Destillation von N-Carbäthoxy-diacetonalkamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 445) unter gewöhnlichem Druck (KOHN, *M.* **26**, 943; *B.* **49**, 251; vgl. HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1981). Beim Erhitzen von N-Carbäthoxy-diacetonalkamin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Alkohol im Rohr auf 203—208° (H., UI., *B.* **48**, 1982; vgl. K., *B.* **49**, 251). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 132°; $Kp_{25}$: 165—170° (H., UI.). Sublimierbar (H., UI.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol (H., UI.).

*S. 153, Z. 6 v. u. streiche: „Beim Behandeln von Diacetonalkamin .... (K., M. 26, 942)."*

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_3H_3O_2N$.

1. *5-Oxo-isoxazolin, Isoxazolon-(5)* $C_3H_3O_2N = \begin{array}{l} H_2C—CH \\ OC·O·N \end{array}$.

**4-Nitro-isoxazolon-(5)** bezw. **4-Nitro-5-oxy-isoxazol** $C_3H_2O_4N_2 = \begin{array}{l} O_2N·HC—CH \\ OC·O·N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} O_2N·C—CH \\ HO·C·O·N \end{array}$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von $\gamma$-Fulminursäure (s.u.) mit Barytwasser (ULPIANI, *G.* **42** I, 385). — Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Äther). F: 125° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. Gibt mit Quecksilbernitrat oder Bleiacetat krystallinische Niederschläge. — Mit Ferrichlorid erhält man eine gelbe Färbung. — $(NH_4)_2C_3O_4N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — $BaC_3O_4N_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

**4-Nitro-isoxazolon-(5)-imid** bezw. **4-Nitro-5-amino-isoxazol** $C_3H_3O_3N_3 = \begin{array}{l} O_2N·HC—CH \\ HN:C·O·N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} O_2N·C—CH \\ H_2N·C·O·N \end{array}$, $\gamma$-**Fulminursäure.** *B.* Beim Erwärmen der $^1/_2$ $H_2O$ enthaltenden syn-Form des Oximinomalon-hydroxamsäure-nitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 270) auf ca. 70° (ULPIANI, *G.* **46** I, 24). Neben Fulminursäure (Ergw. Bd. II, S. 258), Harnstoff und 4.5-Endoimino-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3)-amid (Syst. No. 4674) bei längerem Kochen von Furoxan-dicarbonsäure-diamid (Syst. No. 4599) mit Wasser (U., *G.* **42** I, 377, 385). — Säulen (aus Wasser). F: 247° (U., *G.* **42** I, 385). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol (U., *G.* **42** I, 385). Sehr schwache Säure (U., *G.* **42** I, 385). — Gibt mit Quecksilbernitrat einen unlöslichen Niederschlag (U., *G.* **42** I, 385). — $AgC_3H_2O_3N_3$. Krystalle (aus Wasser). Etwas löslich in warmem Wasser (U., *G.* **42** I, 385). Liefert beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak und das Bariumsalz des 4-Nitro-isoxazolons-(5) (U., *G.* **42** I, 386).

2. *2-Oxo-oxazolin, Oxazolon-(2)* $C_3H_3O_2N = \begin{array}{l} HC—NH \\ HC·O·CO \end{array}$.

**Thiazolon-(2)-imid** bezw. **2-Amino-thiazol** $C_3H_4N_2S = \begin{array}{l} HC—NH \\ HC·S·C:NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC—N \\ HC·S·C·NH_2 \end{array}$ *(S. 155).* Leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure und 20%iger Schwefelsäure (MORGAN, MORROW, *Soc.* **107**, 1293, 1295). — Ist diazotierbar; die Diazotierung erfolgt vorteilhaft in 20%iger Schwefelsäure oder Perchlorsäure (M., M., *Soc.* **107**, 1294; vgl. a. M., M., *Chem. N.* **112**, 153). — Perchlorat. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Schwer löslich.

**Thiazolon-(2)-[3-oxy-naphthoyl-(2)-imid]** bezw. **2-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-thiazol** $C_{14}H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l} HC—NH \\ HC·S·C:N·CO·C_{10}H_6·OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC—N \\ HC·S·C·NH·CO·C_{10}H_6·OH \end{array}$. *B.* Man erhitzt 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) oder 3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2) über 200° und läßt auf das entstandene anhydridartige Zwischenprodukt (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 295183; *C.* **1916** II, 1094; *Frdl.* **12**, 914) Thiazolon-(2)-imid einwirken (H. F., D. R. P. 294780; *C.* **1916** II, 857; *Frdl.* **12**, 918). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 300°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Überführung in Farbstoffe durch Kuppeln mit diazotierten aromatischen Aminen: H. F., D. R. P. 294780.

**Thiazolon-(2)-nitrosimid, 2-Nitrosimino-thiazolin** bezw. **Thiazol-diazohydroxyd-(2)** $C_3H_3ON_3S = \begin{array}{l} HC—NH \\ HC·S·C:N·NO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC—N \\ HC·S·C·N:N·OH \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 155).* *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Thiazolon-(2)-imid in Gegenwart von verd. Schwefelsäure oder verd. Perchlorsäure (MORGAN, MORROW, *Soc.* **107**, 1294; *Chem. N.* **112**, 153). — Eine wäßr. Lösung des Nitrats gibt bei der Einw. von Acetylaceton Diacetylmethylen-[thiazolinyliden-(2)]-hydrazin (S. 264). Beim Kuppeln der Salze mit $\beta$-Naphthol erhält man braunrote Platten, die beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge eine bei 105° und eine bei 126° schmelzende Verbindung liefern (M., M., *Soc.* **107**, 1295). Bei

Einw. von alkoh. β-Naphthylamin-Lösung auf die Salze des 2-Nitrosimino-thiazolins entsteht eine bei 135—140° schmelzende blaurote Verbindung (M., M., *Soc.* **107**, 1295). — Perchlorat. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Wasser. Auch in Lösung sehr explosiv (M., M., *Soc.* **107**, 1294). — Nitrat. Sehr zersetzlich (M., M., *Soc.* **107**, 1294). — Chloroaurat $C_3H_3NS\cdot N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 122° (Zers.) (M., M., *Soc.* **107**, 1295). Löslich in Alkohol. Ist in trocknem Zustand bei Zimmertemperatur beständig; wird durch Einw. von Wasser unter Rückbildung von 2-Nitrosimino-thiazolin zersetzt (M., M., *Chem. N.* **112**, 154).

**Diacetylmethylen-[thiazolinyliden-(2)]-hydrazin** bezw. **ms-[Thiazol-2-azo]-acetylaceton** $C_8H_9O_2N_3S$ = 
HC——NH
HC·S·C:N·N:C(CO·$CH_3$)$_2$
bezw.
HC——N
HC·S·C·N:N·CH(CO·$CH_3$)$_2$
*B.* Aus dem Nitrat des 2-Nitrosimino-thiazolins bei der Einw. von Acetylaceton in Wasser (Morgan, Morrow, *Soc.* **107**, 1296; *Chem. N.* **112**, 154). — Goldgelbe Tafeln. F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich allmählich bei längerem Kochen in organischen Lösungsmitteln.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$.

1. ***5-Oxo-3-methyl-isoxazolin, 3-Methyl-isoxazolon-(5)*** bezw. ***5-Oxy-3-methyl-isoxazol*** $C_4H_5O_2N$ = 
$H_2$C——C·$CH_3$
OC·O·N
bezw.
HC——C·$CH_3$
HO·C·O·N
*(S. 157).* *B.* Zur Bildung bei der Einw. von alkal. Hydroxylamin-Lösung auf Acetessigester nach Hantzsch, *B.* **24**, 497; vgl. a. Rose, Scott, *Am. Soc.* **39**, 278. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 40°: Oliveri-Mandalà, *G.* **46** I, 310. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20°: ca. $5,6\cdot 10^{-4}$ (Ol.-M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme Ammoniak und Buttersäure (R., Sc.). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther erhält man eine Verbindung $C_9H_{10}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 74° (s. u.) und eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 163—164° (s. u.) (Ol.-M., Coppola, *R. A. L.* [5] **20** I, 246).

Verbindung $C_9H_{10}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 74° *(S. 157)* [vielleicht 2.3-Dimethyl-5-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyliden-(4)]-isoxazolin 
$CH_3$·C——C═══C·O·N·$CH_3$
N·O·CO HC═══C·$CH_3$
]. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Oliveri-Mandalà, Coppola, *R. A. L.* [5] **20** I, 247). — *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung bei allmählichem Eintragen von 3-Methyl-isoxazolon-(5) in eine konzentrierte ätherische Diazomethan-Lösung unter Kühlung (O.-M., C.). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°. Löslich in Petroläther. — Beim Kochen mit Kalilauge oder Behandeln mit Salzsäure erhält man Methylamin.

Verbindung $C_9H_{10}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 163—164° [vielleicht 3.4-Dimethyl-5-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyliden-(4)]-isoxazolin 
$CH_3$·C——C═════C·O·N
N·O·CO $CH_3$·HC——C·$CH_3$
]. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung vom Schmelzpunkt 74° (Oliveri-Mandalà, Coppola, *R. A. L.* [5] **20** I, 247). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—164°. Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Beständig gegenüber warmen konzentrierten Alkalien.

2. ***2-Oxo-4-methyl-oxazolin, 4-Methyl-oxazolon-(2)*** $C_4H_5O_2N$ = 
$CH_3$·C——NH
HC·O·CO
.

**4-Methyl-thiazolon-(2)** bezw. **2-Oxy-4-methyl-thiazol**, α-Methylrhodim $C_4H_5ONS$ = 
$CH_3$·C——NH
HC·S·CO
bezw.
$CH_3$·C——N
HC·S·C·OH
*(S. 158).* Zur Konstitution vgl. Hantzsch, *B.* **60** [1927], 2537; **61** [1928], 1776; vgl. a. Tscherniac, *Soc.* **115**, 1071; *B.* **61** [1928], 574. — Molekulargewichtsbestimmungen: Tsch., *Soc.* **115**, 1086 1087. — *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Monothiocarbamidsäure *(Hptw. Bd. III, S. 136)* durch Einw. von Chloraceton in Wasser unter Eiskühlung (Tsch., *Soc.* **115**, 1075; vgl. Marchesini, *G.* **23** II, 442). Bei der Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloraceton in Wasser in Gegenwart von Natriumdicarbonat (Tsch., *Soc.* **115**, 1075; vgl. H., *B.* **60** [1927], 2542). Aus Rhodanaceton (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) beim Behandeln mit kaltem wäßrigem Ammoniak oder beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (Tsch., *Soc.* **115**, 1072, 1073). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 102°

bis 103° (TSCH., *Soc.* **115**, 1075). — Bei längerer Einw. von konzentrierter oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man β-Methylrhodim (s. u.) (TSCH., *Soc.* **115**, 1079). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 50° entsteht 5-Chlor-4-methyl-thiazolon-(2) (s. u.) (TSCH., *Soc.* **115**, 1078; vgl. a. H., *B.* **60** [1927], 2540, 2544). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge unter Kühlung 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2) (TSCH., *Soc.* **115**, 1076).

Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2S_2$, β-Methylrhodim. Ist nach HANTZSCH, *B.* **61** [1928], 1780, 1788 dimeres 4-Methyl-thiazolon-(2). Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol: TSCHERNIAC, *Soc.* **115**, 1087. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Rhodanaceton in 86%igem Alkohol, neben α-Methylrhodim (TSCH., *Soc.* **115**, 1079). Bei längerer Einw. von konzentrierter oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf α-Methylrhodim (TSCH.). — Krystallpulver (aus Wasser) oder Platten (aus Alkohol). F: 183—184° (TSCH.). Löst sich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser und in ungefähr 475 Tln. Wasser von 15°; ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther (TSCH.). Unverändert löslich in Alkalien (TSCH.). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: TSCH., *Soc.* **115**, 1086. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° α-Methylrhodim und geringe Mengen einer ätherlöslichen Verbindung (Krystalle; bräunt sich bei 250° und ist bei 265° noch nicht geschmolzen) (TSCH.).

**3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)**, Dimethylrhodim $C_5H_7ONS$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C - N\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **61** [1928], 1782, 1788. — *B.* Aus α-Methylrhodim durch Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge unter Kühlung (TSCHERNIAC, *Soc.* **115**, 1076). — Prismen oder Platten (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BENNETT, *Soc.* **115**, 1077). F: 49—50° (TSCH.). Sehr leicht löslich in Wasser und Äther (TSCH.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 140° in Methylamin und weitere, nicht näher untersuchte Verbindungen (TSCH.).

**5-Chlor-4-methyl-thiazolon-(2)** bezw. **5-Chlor-2-oxy-4-methyl-thiazol** $C_4H_4ONClS$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C - NH \\ ClC\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C - N \\ ClC\cdot S\cdot C\cdot OH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **60** [1927], 2540, 2544. — *B.* Aus 4-Methyl-thiazolon-(2) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 50° (TSCHERNIAC, *Soc.* **115**, 1078), besser noch unter Zusatz von Äther (H.). — Blaßbraune Krystalle (aus Benzol); F: 151—152° (Zers.) (TSCH., Priv.-Mitt.). Farblose Blätter (aus Ligroin); F: 140° (H.). — Beim Lösen in verd. Natronlauge erfolgt Abspaltung von Chlor; aus der alkal. Lösung erhält man beim Einleiten von Kohlendioxyd eine braune Verbindung, die bei 220° noch nicht geschmolzen ist (TSCH.).

### 3. 2.4-Oxido-2-methyl-pyrrolidon-(5), 2-Methyl-2.5-methylen-oxazolidon-(4) $C_5H_7O_2N$, Formel I.

I. HC—CH₂ / O / OC·NH·C·CH₃    II. HC—CCl₂ / O / OC·NH·C·CCl₃

**3.3-Dichlor-2.4-oxido-2-trichlormethyl-pyrrolidon-(5)** $C_5H_2O_2NCl_5$, Formel II. *B.* Bei kurzem Kochen von N-[β.β.β-Trichlor-α-(β.β.β-trichlor-α-oxy-äthoxy)-propionyl]-benzamid [s. Syst. No. 4444 bei 5-Benzoyl-2.4.7-tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)] mit alkoh. Kalilauge (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 943). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 209°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in überschüssigem wäßrigem Ammoniak, in Natronlauge und Soda-Lösung und fällt hieraus auf Zusatz von Säuren wieder aus. — Sehr beständig gegen Brom oder Kaliumpermanganat. Entwickelt beim Kochen mit konz. Kalilauge Ammoniak. Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Natronlauge erhält man 1-Methyl-3.3-dichlor-2.4-oxido-2-trichlormethyl-pyrrolidon-(5).

**1-Methyl-3.3-dichlor-2.4-oxido-2-trichlormethyl-pyrrolidon-(5)** $C_6H_4O_2NCl_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3-Dichlor-2.4-oxido-2-trichlormethyl-pyrrolidon-(5) beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Natronlauge (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 944). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Zeigt keine sauren Eigenschaften mehr. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Kalilauge.

HC—CCl₂ / O / OC·N(CH₃)·C·CCl₃

**3.3-Dichlor-2.4-oxido-2-tribrommethyl-pyrrolidon-(5)** $C_5H_2O_2NCl_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzoyl-7-trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) (Syst. No. 4444) bei mehrstündigem Erwärmen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure und kurzem Kochen des erhaltenen Reaktionsprodukts (vielleicht N-[β.β.β-Trichlor-α-(β.β.β-tribrom-α-oxy-äthoxy)-propionyl]-benzamid) mit Soda-Lösung (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 946). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 225° (Zers.).

HC—CCl₂ / O / OC·NH·C·CBr₃

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

**2-Oxo-1.3-oxazin** $C_4H_3O_2N$ = HC·CH:N / HC—O—CO (HC : HC doppelt, N—CO).

**5-Nitro-2-imino-1.3-thiazin** $C_4H_3O_2N_3S$ = $O_2N$·C·CH:N / HC—S—C:NH. *B.* Aus der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds (Ergw. Bd. I, S. 396) und 1 Mol Thioharnstoff in Wasser + wenig Piperidin (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 299). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151° bis 152° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Wasser; unlöslich in Alkali. — Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid auf ca. 50° 5-Nitro-2-acetimino-1.3-thiazin. Beim Erwärmen mit Benzolsulfochlorid erhält man ein gelbes Öl.

**5-Nitro-2-acetimino-1.3-thiazin** $C_6H_5O_3N_3S$ = $O_2N$·C·CH:N / HC—S—C:N·CO·$CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-imino-1.3-thiazin beim Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid auf ca. 50° (HALE, BRILL, *Am. Soc.* 34, 300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in Ligroin und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — Beim Kochen mit Wasser wird 5-Nitro-2-imino-1.3-thiazin regeneriert.

## 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

**3'-Oxo-5.5'.5'-trimethyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':3.4-isoxazol]** oder **6'-Oxo-3.4'.4'-trimethyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':4.5-isoxazol]** $C_{10}H_{13}O_2N$ = $H_2$C—CO—C═C·$CH_3$ / $(CH_3)_2$C·$CH_2$·C:N·O oder $H_2$C—CO—C——C·$CH_3$ / $(CH_3)_2$C·$CH_2$·C·O·N. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 471) und Hydroxylamin bei 3-tägigem Aufbewahren in starkem Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 101, 1532). Entsteht auch aus dem Monoxim des 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandions-(3.5) beim Schmelzen sowie beim Behandeln mit Anilin oder Säuren (CR., R.). Aus dem Monoimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 471), Monoanil oder Mono-p-tolylimid des 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandions-(3.5) bei 3-tägigem Aufbewahren mit 2 Mol Hydroxylamin in starkem Alkohol (CR., R.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55—56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure. — Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man α.α-Dimethyl-bernsteinsäure.

**3'-Oximino-5.5'.5'-trimethyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':3.4-isoxazol]** oder **6'-Oximino-3.4'.4'-trimethyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':4.5-isoxazol]** $C_{10}H_{14}O_2N_2$ = $H_2$C·C(:N·OH)·C═C·$CH_3$ / $(CH_3)_2$C——$CH_2$——C:N·O oder $H_2$C·C(:N·OH)·C——C·$CH_3$ / $(CH_3)_2$C——$CH_2$——C·O·N. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) mit je 3 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Eisessig in absol. Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 101, 1532). Entsteht auch aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit je 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Eisessig in absol. Alkohol (CR., R.). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 192° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton in der Wärme, schwerer in Benzol und Alkohol. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N$.

1. *3-Oxo-4.5-benzo-isoxazolin, 3-Oxo-α.β-benzisoxazolin, 3-Oxo-2.3-dihydro-indoxazen, α.β-Benzisoxazolon* $C_7H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO / NH / O

**α.β-Benzisothiazolon-1-dioxyd, [Benzoesäure-o-sulfonsäure]-imid, [o-Sulfo-benzoesäure]-imid, o-Benzoesäuresulfinid, Saccharin** $C_7H_5O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 168*).

CO / NH / $SO_2$

Zur Triboluminiscenz vgl. a. VAN ECK, *C.* **1911** II, 343. Löslichkeit in Trichloräthylen bei 15°: 0,012% (WESTER, *C.* **1915** I, 248). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. Hydrolysengeschwindigkeit von Saccharin in Salzsäure verschiedener Konzentration: RICHMOND, HILL, *J. Soc. chem. Ind.* **37**, T 247. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 130° und bei Einw. von Licht (CONDELLI, *C.* **1914** II, 1432). Einw. von Königswasser: DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1820. Gibt bei längerer Einw. von Chlor 2-Chlor-benzoesäure(?) (BERTOLO, *G.* **41** I, 699). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure und allmählichem Versetzen mit Kaliumchlorat erhält man die Kaliumverbindung des Benzoesäure-o-sulfamids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 97) (B., *G.* **41** I, 700). Saccharin oder Saccharinnatrium liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentasulfid auf 225—230° 3-Thiosaccharin und viel 2.3-Dithiosulfinden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 659) (MANNESSIER, *G.* **46** I, 234, 236; vgl. a. M., *G.* **45** I, 543). Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat Benzoesäurehydrazid-o-sulfamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 97) (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 317). Beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr auf 125° erhält man Pseudosaccharinhydrazid (s. u.) (SCHR.).

*Analytisches.* Qualitativer Nachweis von Saccharin in Gegenwart von Glucose und Saccharose: COMANDUCCI, *C.* **1910** II, 1951. Zur quantitativen Bestimmung von Saccharin neben Benzoesäure-p-sulfamid und o-Toluolsulfamid kocht man 2 Min. mit 7,5n-Natronlauge, anschließend 50 Min. in 3 n-salzsaurer Lösung, versetzt dann mit Natronlauge, bis die Lösung alkalisch ist, destilliert und titriert das übergetriebene Ammoniak (RICHMOND, HILL, *J. Soc. chem. Ind.*, **37**, T 247; *C.* **1919** II, 939; vgl. a. RI., ROYCE, H., *C.* **1919** IV, 338). Nachweis und quantitative Bestimmung in Nahrungsmitteln und Trennung von Dulcin: TORTELLI, PIAZZA, *C.* **1910** II, 1688. Zum Nachweis in Nahrungsmitteln vgl. auch CONDELLI, *C.* **1913** II, 1768; **1914** II, 1432; CARLINFANTI, SCELBA, *C.* **1914** I, 63. Colorimetrische Bestimmung im Harn und in Faeces: BLOOR, *J. biol. Chem.* **8**, 227; WAKEMAN, *J. biol. Chem.* **8**, 233. Nachweis von Verunreinigungen in Saccharin: RI., H., *J. Soc. chem. Ind.* **38**, T 8; *C.* **1919** IV, 255.

**3-Phenylimino-α.β-benzisothiazolin-1-dioxyd, Saccharin-anil bezw. 3-Anilino-α.β-benzisothiazol-1-dioxyd, Pseudosaccharinanilid** $C_{13}H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(:N\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{>}NH$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(NH\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{\geqq}N$ *(S. 171). B.* Aus Pseudosaccharinazid beim Kochen mit Anilin (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 323). — Krystalle (aus Anilin). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

**Saccharin-hydrazon bezw. Pseudosaccharinhydrazid** $C_7H_7O_2N_3S$ = $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(:N\cdot NH_2)\\SO_2\end{smallmatrix}{>}NH$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(NH\cdot NH_2)\\SO_2\end{smallmatrix}{\geqq}N$. *B.* Aus Benzoesäureäthylester-o-sulfamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 97) oder Saccharin beim Erhitzen mit Hydrazin im Rohr auf 125° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 320). Entsteht auch beim Lösen von Pseudosaccharinäthyläther in wenig Hydrazin und Eindunsten der Lösung über konz. Schwefelsäure (SCHR.). — Nadeln (aus Wasser). F: 257° (Zers.). Leicht löslich in verd. Natronlauge, unverändert löslich in viel konz. Salzsäure. Löst sich allmählich in Soda- oder Dicarbonat-Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte sofort, Platinchlorid-Lösung erst nach einiger Zeit. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure Pseudosaccharinazid. — Natriumsalz. Gelb.

**Saccharin-benzalhydrazon bezw. Pseudosaccharinbenzalhydrazid** $C_{14}H_{11}O_2N_3S$ = $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{>}NH$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{\geqq}N$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Benzaldehyd in verd. Salzsäure (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 322). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 287°.

**Saccharin-anisalhydrazon bezw. Pseudosaccharin-anisalhydrazid** $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ = $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\\SO_2\end{smallmatrix}{>}NH$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\\SO_2\end{smallmatrix}{\geqq}N$. *B.* Bei der Einw. von Anisaldehyd auf Pseudosaccharinhydrazid in sehr verd. Salzsäure (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 322). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 270°.

**Saccharin-[benzoyl-hydrazon] bezw. Pseudosaccharinbenzoylhydrazid** $C_{14}H_{11}O_3N_3S$ = $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{>}NH$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\\SO_2\end{smallmatrix}{\geqq}N$. *B.* Aus Pseudosaccharinhydrazid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 276°.

**2-[4-Nitro-benzyl]-saccharin** $C_{14}H_{10}O_5N_2S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 173)*. *B.* Man kocht p-Nitro-benzoylchlorid und Saccharin-natrium in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1740). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174,5°. Schmeckt nur wenig süß.

**2-Acetyl-saccharin** $C_9H_7O_4NS = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 174)*. *B.* Aus Saccharin oder 3-Thiosaccharin beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (MANNESSIER, *G.* **45** I, 548). — Tafeln (aus Benzol). F: 198°.

**2-[β-Methylanilino-äthyl]-saccharin** $C_{16}H_{16}O_3N_2S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Saccharin-kalium mit Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 156) auf 145—150° (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 275). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in verd. Säuren. Schmeckt nicht mehr süß.

**2-[β-(N-Methyl-4-nitroso-anilino)-äthyl]-saccharin** $C_{16}H_{15}O_4N_3S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO$. Grünes Pulver. F: 190° (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 276). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte 2-[β-(N-Methyl-4-amino-anilino)-äthyl]-saccharin und weitere, nicht näher untersuchte Verbindungen. — Hydrochlorid. Rotgelb. Schwer löslich in Salzsäure. Wird bei Einw. von Wasser teilweise hydrolysiert.

**2-[β-Methylanilino-äthyl]-saccharin-hydroxymethylat** $C_{17}H_{20}O_4N_2S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{19}O_3SN_2\cdot I$. F: 150° (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 276). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

**2-[β-(N-Methyl-4-amino-anilino)-äthyl]-saccharin** $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-[β-(N-Methyl-4-nitroso-anilino)-äthyl]-saccharin mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 276). — Rotgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 111° bis 112°.

**[3-Nitro-benzoesäure]-sulfinid, 5-Nitro-saccharin** $C_7H_4O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Ammoniak in eine äther. Lösung von 5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 98), führt das erhaltene Ammoniumsalz durch Kochen mit Bleioxyd in das Bleisalz über und zersetzt dieses mit der äquivalenten Menge verd. Schwefelsäure (STUBBS, *Am.* **50**, 201). — Schmeckt bitter mit süßlichem Nachgeschmack. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Ammoniumsalz. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $NaC_7H_3O_5N_2S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schmeckt ziemlich süß mit bitterem Nachgeschmack.

$O_2N$ · [Benzolring] — CO — NH — $SO_2$

**o-Thiobenzoesäuresulfinid, 3-Thio-saccharin** $C_7H_5O_2NS_2 = C_6H_4<^{CS}_{SO_2}>NH$. *B.* Aus Saccharin beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 180—220° (MANNESSIER, *G.* **45** I, 543; vgl. a. M., *G.* **46** I, 234). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol oder Äther). Schmeckt stark bitter (M., *G.* **45** I, 545). F: 180° (M., *G.* **45** I, 545). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure (M., *G.* **45** I, 545, 547). Löst sich in kalter 10%iger Soda-Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd und fällt auf Zusatz von verd. Schwefelsäure wieder aus (M., *G.* **45** I, 546). Ist auch in kaltem wäßrigem Ammoniak mit goldgelber und in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe unverändert löslich (M., *G.* **45** I, 547, 548). — Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure eine stickstoffhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 205—210° (hellgelb, amorph; unlöslich in organischen Lösungsmitteln; unverändert löslich in kalter verdünnter Alkalilauge) (M., *G.* **45** I, 549). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Behandeln mit kalter 10%iger Alkalilauge unter Bildung von Saccharin (M., *G.* **45** I, 541, 545). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure (M., *G.* **45** I, 547). Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge erhält man o-Sulfamid-benzoesäure (M., *G.* **45** I, 546). Liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentasulfid auf 225—230° 2.3-Dithiosulfinden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 659) (M., *G.* **46** I, 236). Beim Kochen mit 3 Mol Dimethylsulfat in Benzol erhält man 2-Methyl-3-thio-saccharin und Saccharin (M., *G.* **45** I, 551). Gibt beim Kochen

mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Acetyl-saccharin (M., G. 45 I, 548). — Salze: M., G. 45 I, 549. — $NH_4C_7H_4O_2NS_2$. Strohgelbe Nadeln. Löslich in kaltem Wasser. — $NaC_7H_4O_2NS_2$. Strohgelbe Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_4O_2NS_2$. Hellgelber Niederschlag. F: 250—255°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Schwärzt sich am Licht. — $HgC_7H_4O_2NS_2$. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Schwärzt sich am Licht. — Verbindung von 3-Thiosaccharin mit Pyridin $C_7H_5O_2NS_2 + C_5H_5N$. Grünlichgelbe Pyramiden (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in kaltem Pyridin, schwer in kaltem Wasser.

**2-Methyl-3-thio-saccharin** $C_8H_7O_2NS_2 = C_6H_4<{CS \atop SO_2}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Thiosaccharin und 3 Mol Dimethylsulfat beim Kochen in Benzol (MANNESSIER, G. 45 I, 551). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 221°. Ist geschmacklos.

**[Benzoesäure-o-selenonsäure]-imid, „Selensaccharin"** $C_7H_5O_3NSe = C_6H_4<{CO \atop SeO_2}>NH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer siedenden wäßrigen Lösung von Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-diamid (Ergw. Bd. X, S. 63) mit $2^1/_2$%iger Kaliumpermanganat-Lösung (LESSER, WEISS, B. 46, 1841). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Schmeckt schwach adstringierend. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich.

2. ***5-Oxo-3.4-benzo-isoxazolin, 3-Oxo-β.γ-benzisoxazolin, β.γ-Benzisoxazolon*** bezw. ***3-Oxy-β.γ-benzisoxazol*** $C_7H_5O_2N$, Formel I bezw. II *(S. 176)*. *B.* Durch Verseifen von 1-Acetyl-β.γ-benzisoxazolon mit Natronlauge in der Kälte (HELLER, B. 43, 1910). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Löst sich in 60 Tln. 39%iger Salzsäure, schwerer löslich in kaltem Wasser. Titration mit 1n-Alkalilauge und Phenolphthalein oder Methylorange: H. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Zinn in Eisessig sowie beim Behandeln mit Ferrosulfat und Ammoniak erhält man Anthranilsäure. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad o.o'-Azoxybenzoesäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 388). Bei der Einw. von Dimethylsulfat in überschüssiger Soda-Lösung bei ca. 70° erhält man 1-Methyl-β.γ-benzisoxazolon. Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure und nachfolgenden Umsetzen mit β-Naphthol in Natronlauge entsteht Benzoesäure-⟨2-azo-1⟩-naphthol-(2) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 287).

I. [Benzolring mit CO, NH, O]   II. [Benzolring mit C·OH, N, O]

**1-Methyl-β.γ-benzisoxazolon** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<{CO \atop N(CH_3)}>O$ *(S. 176)*. *B.* Aus β.γ-Benzisoxazolon bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Soda-Lösung bei ca. 70° (HELLER, B. 43, 1912). — Tafeln (aus Ligroin). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser. Ist mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. Essigsäure auf dem Wasserbad erhält man N-Methyl-anthranilsäure.

**1-Acetyl-β.γ-benzisoxazolon** $C_9H_7O_3N = C_6H_4<{CO \atop N(CO\cdot CH_3)}>O$ *(S. 176)*. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, B. 43, 1910). — *B.* Man reduziert 2-Nitro-benzamid mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure unter Kühlung und behandelt anschließend mit Acetanhydrid (HE.). — Krystalle (aus Ligroin). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad N-Acetyl-anthranilsäure. Beim Verseifen mit Natronlauge in der Kälte erhält man β.γ-Benzisoxazolon.

**1-Benzoyl-β.γ-benzisoxazolon** $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<{CO \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>O$ *(S. 176)*. *B.* Aus β.γ-Benzisoxazolon bei der Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid in Natronlauge in Gegenwart von Natriumacetat bei Zimmertemperatur (HELLER, B. 43, 1911). — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad N-Benzoyl-anthranilsäure. Bei der Einw. von Natronlauge in der Wärme erhält man β.γ-Benzisoxazolon zurück.

3. ***2-Oxo-benzoxazolin, Benzoxazolon*** bezw. ***2-Oxy-benzoxazol*** $C_7H_5O_2N$, Formel III bezw. IV („Oxycarbanil") *(S. 177)*. *B.* Aus 2-Amino-phenol bei der Einw. von Phosgen in Pyridin (v. MEYER, J. pr. [2] 92, 256). Geringe Mengen Benzoxazolon finden sich im Harn nach intravenöser Injektion von Salvarsan

III. [Benzolring mit NH, O, CO]   IV. [Benzolring mit N, O, C·OH]

(SIEBURG, *H.* **97**, 83, 89, 92). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 141—142° (S.), 137° (v. M.). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Phenylisocyanat in Benzol Benzoxazolon-carbonsäure-(3)-anilid (v. M.).

**Benzoxazolon-imid** bezw. **2-Amino-benzoxazol** $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<^{NH}_{O}>C{:}NH$ bezw. $C_6H_4<^{N}_{O}>C \cdot NH_2$, **O.N-o-Phenylen-isoharnstoff** *(S. 177)*. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoxazol und Hydroxylamin-hydrochlorid beim Erwärmen mit 1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad (SKRAUP, *A.* **419**, 68). — Blättchen (aus Benzol). F: 129—130°.

**3-Benzoyl-benzoxazolon** $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<^{N(CO \cdot C_6H_5)}_{O}>CO$ *(S. 178)*. *B.* Aus Benzoxazolon bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 257).

**Benzoxazolon-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4<^{N(CO_2 \cdot C_2H_5)}_{O}>CO$. *B.* Aus Benzoxazolon bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester in kalter Natronlauge (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 257). — Blättchen (aus Alkohol). F: 78°.

**Benzoxazolon-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{14}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<^{N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen Benzoxazolon und Phenylisocyanat in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 257). — Nadeln. F: 125°.

**6-Nitro-benzoxazolon** $C_7H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxy-Form *(S. 181)*. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff auf 210° (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 325). Aus Benzoxazolon durch Einw. von nitrosen Gasen in Eisessig oder beim Behandeln mit Salpetersäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (v. M.), 241° (S., L.).

$O_2N \cdot$ [Benzolring] —NH, —O—CO

**Benzthiazolon** bezw. **2-Oxy-benzthiazol** $C_7H_5ONS = C_6H_4<^{NH}_{S}>CO$ bezw. $C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot OH$ *(S. 182)*. *B.* Aus 2-Amino-thiophenol bei der Einw. von Phosgen in Toluol + Äther (CLAASZ, *B.* **45**, 1030; vgl. HUNTER, *Soc.* **1930**, 128, 135). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138° (H.).

Acetylderivat $C_9H_7O_2NS = C_6H_4<^{N(CO \cdot CH_3)}_{S}>CO$ oder $C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von Benzthiazolon (CLAASZ, *B.* **45**, 1031; vgl. a. MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2752). — Leimartig riechende Blättchen (aus Alkohol). F: 48—50° (CL.), 50° (M., WH.). — Beim Lösen in kalter Natronlauge erhält man Benzthiazolon zurück (CL.; M., WH.).

**Benzthiazolon-1-dioxyd** („Sulfurylisatin") $C_7H_5O_3NS = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht neben Dibenzthiazolinyliden-(2.2')-1.1'-bis-dioxyd (Syst. No. 4629) beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) in verd. Essigsäure zuerst unter Kühlung, später unter Erwärmen (CLAASZ, *B.* **49**, 1880). Aus 2-Nitro-benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) beim Eintragen in heiße 5%ige Natronlauge (CL.). — Braunes Pulver. Schmilzt unscharf bei 150—155°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, merklich löslich in Wasser. Löst sich in Ammoniak, Soda-Lösung und Alkalilaugen je nach der Konzentration mit gelber bis brauner Farbe.

**Benzthiazolon-imid** bezw. **2-Amino-benzthiazol** $C_7H_6N_2S = C_6H_4<^{NH}_{S}>C{:}NH$ bezw. $C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot NH_2$, **S.N-o-Phenylen-isothioharnstoff** *(S. 182)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-phenylrhodanid an Bleikathoden in 2n-alkoholischer Schwefelsäure (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3638, 3640; vgl. FI., SCHONLAU, *B.* **48**, 1151). Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 125) mit Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure im Rohr auf 130° (FI., SCH.). Aus Benzthiazol beim Kochen mit Hydroxylamin in Wasser oder 2n-Natronlauge (SKRAUP, *A.* **419**, 65). — Gibt bei der Einw. von Nitrit und verd. Salzsäure eine Diazoniumsalz-Lösung, die mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) und Soda-Lösung einen dunkelroten Farbstoff liefert (SK.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 265° (SK.).

**Benzthiazolon-anil** bezw. **2-Anilino-benzthiazol** $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4<^{NH}_{S}>C{:}N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot NH \cdot C_6H_5$, **N-Phenyl-S.N'-o-phenylen-isothioharnstoff** *(S. 183)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Schwefel bis zum Aufhören der Gasentwicklung und anschließenden Destillieren des

Reaktionsprodukts (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 197, 198). Beim Kochen von 2.4-Diphenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) mit Eisessig (FROMM, *A.* **394**, 287). — Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 157—158° (RA., D., REIM), 159° (F.).

**Benzthiazolon-acetimid** bezw. **2-Acetamino-benzthiazol** $C_9H_8ON_2S = C_6H_4<\substack{NH\\S}>C:N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\substack{N\\S}>C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 183)*. F: 189° (SKRAUP, *A.* **419**, 65).

**Verbindung** $C_{21}H_{15}O_6N_5S_3$, „Trisulfurylisatodinitril" = $C_6H_4<\substack{NH\\SO_2}>C\left(N:C<\substack{NH\\SO_2}>C_6H_4\right)_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte Lösung von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) in 50%iger Essigsäure (CLAASZ, *B.* **49**, 620). — Blaßgelbe Nadeln mit $1\,C_3H_6O$ (aus Aceton). F: 210—211° (Zers.). In den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich.

**3-Methyl-benzthiazolon** $C_8H_7ONS = C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\S}>CO$. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolon-nitrosimid beim Kochen in Xylol (BESTHORN, *B.* **43**, 1524). — Krystalle (aus Äther). F: 76°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge. Gibt mit konz. Mineralsäuren Salze.

**3-Methyl-benzthiazolon-nitrosimid** $C_8H_7ON_3S = C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\S}>C:N\cdot NO$ *(S. 184)*. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolon-imid bei der Einw. von Nitrit-Lösung in Eisessig (BESTHORN, *B.* **43**, 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die beim Aufbewahren in der Mutterlauge in derbe rote Krystalle übergehen. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen gegen 147° und verpufft bei schnellem Erhitzen bei ca. 152°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure unterhalb 15° erhält man 3-Methyl-benzthiazolon-hydrazon. Gibt beim Behandeln mit starker Salzsäure 3-Methyl-benzthiazolon-imid zurück. Beim Kochen mit Xylol erhält man 3-Methyl-benzthiazolon. Zersetzt sich auch bei längerem Kochen mit Alkohol.

**3-Methyl-benzthiazolon-hydrazon** $C_8H_9N_3S = C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\S}>C:N\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolon-nitrosimid bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure unterhalb 15° (BESTHORN, *B.* **43**, 1524). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze. Gibt beim Behandeln mit Formaldehyd ein Kondensationsprodukt, das mit Ferrichlorid in verd. Salzsäure dunkelblaue, metallisch glänzende Nadeln liefert. Beim Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig erhält man 3-Methyl-benzthiazolon-benzalhydrazon. — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Nitrit erst eine violette Färbung, dann eine Krystallabscheidung. — Hydrochlorid. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

**3-Methyl-benzthiazolon-benzalhydrazon** $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\S}>C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf 3-Methyl-benzthiazolon-hydrazon in Alkohol in Gegenwart von wenig Eisessig auf dem Wasserbad (BESTHORN, *B.* **43**, 1525). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine tiefblaue Lösung, aus der sich metallisch-glänzende Nadeln abscheiden.

**3-Oxy-benzthiazolon-1-dioxyd** („N-Oxy-sulfurylisatin") $C_7H_5O_4NS = C_6H_4<\substack{N(OH)\\SO_2}>CO$. *B.* Man reduziert Dibrommethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. VI, S. 155) mit Zinkstaub erst in warmer alkoholischer Natronlauge, dann in siedender schwach essigsaurer Lösung und oxydiert das entstandene Reaktionsprodukt (vielleicht Oxymethyl-[2-hydroxylamino-phenyl]-sulfon) mit Quecksilberoxyd oder Jod-Kaliumjodid-Lösung (CLAASZ, *B.* **45**, 1024). — Brauner Niederschlag. Zersetzt sich bei 190—192°. Löslich in Alkalilauge, unlöslich in Soda-Lösung.

**Benzthiazolthion** bezw. **2-Mercapto-benzthiazol** $C_7H_5NS_2 = C_6H_4<\substack{NH\\S}>CS$ bezw. $C_6H_4<\substack{N\\S}>C\cdot SH$ *(S. 185)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Schwefel bis zum Aufhören der Gasentwicklung und anschließenden Destillieren des Reaktionsprodukts (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 197, 198). — Krystalle (aus verd. Alkohol, 50%iger Essigsäure oder Ligroin). F: 179°.

**3-Methyl-benzthiazolthion** $C_8H_7NS_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{S}>CS$ *(S. 185)*. Zur Konstitution vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Schwefel bis zum Aufhören der Gasentwicklung und anschließenden Destillieren des Reaktionsprodukts (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 197). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) bei 0—10° ein Gemisch, das in der Hauptsache aus 3-Methyl-benzthiazoliumnitrat und wenig 3-Methyl-benzthiazoliumdisulfat besteht und beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak 3.3′-Dimethyl-[di-benzthiazolin-spiran-(2.2′)] (Syst. No. 4628) und 2.2′-Bis-[methyl-formyl-amino]-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 126] liefert (RA., D., R.; M., CL., A.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 200—230° und nachfolgenden Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd erhält man 2.2′-Bis-methylamino-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 125) (RA., D., R.). Liefert beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure (25% $SO_3$-Gehalt) in der Kälte und anschließenden mehrstündigen Erhitzen auf 120° 3-Methyl-benzthiazolthion-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 4333) (RA., D., R.).

**Hydroxymethylat** $C_9H_{11}ONS_2 = [C_9H_{10}NS_2]\cdot OH$. — Jodid $[C_9H_{10}NS_2]I$. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolthion bei der Einw. von Methyljodid auf dem Wasserbad (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 204). Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

**Hydroxyäthylat** $C_{10}H_{13}ONS_2 = [C_{10}H_{12}NS_2]\cdot OH$. — Jodid $[C_{10}H_{12}NS_2]I$. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolthion bei der Einw. von Äthyljodid auf dem Wasserbad (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 204). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. ***6-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin***, Anthranilsäure-formalid $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\langle^{CO-O}_{NH-CH_2}$$

**6-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin-essigsäure-(3)**, N-Carboxymethyl-anthranilsäure-formalid $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4\langle^{CO\text{———}O}_{N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2}$. *B.* Aus Phenylglycin-o-carbonsäure bei der Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340). — Krystalle. F: 145—148°. — Gibt mit überschüssiger Cyankalium-Lösung Anthranilsäure-N.N-diessigsäuremononitril (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 545).

**6-Oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin-essigsäure-(3)-nitril**, N-Cyanmethyl-anthranilsäure-formalid $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_4\langle^{CO\text{———}O}_{N(CH_2\cdot CN)\cdot CH_2}$. *B.* Man erwärmt Anthranilsäure mit 30%iger wäßr. Formaldehyd-Lösung und Methanol auf 60—70° und behandelt das erhaltene ölige Reaktionsprodukt (vielleicht Anthranilsäure-diformalid-methyläther, Formel I bezw. II) mit 1 Mol Kaliumcyanid in wäßr. Lösung in der Kälte (BASF, D. R. P. 216749; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 341, 343). Aus N-Cyan-methyl-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 544) beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung auf 70—80° (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 308; *Frdl.* **10**, 340). — Blätter (aus Methanol). F: 104—106°. Unlöslich in Soda-Lösung. — Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid-Lösung Anthranilsäure-N.N-diessigsäuredinitril (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 545) (BASF, D. R. P. 216748, 216749).

I. O·CH₃-substituted ring: O—C(O·CH₃)—O, C₆H₄, H₂C—N——CH₂     II. $C_6H_4\langle^{CO-O}_{N-CH_2}$ with $CH_2\cdot O\cdot CH_3$ on N

**3-Carboxymethyl-3′.4′-dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1′.2′:4.5-(1.3-oxazin)]**, N-Carboxymethyl-5.6-dichlor-anthranilsäure-formalid $C_{10}H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) *(Hptw. Bd. XIV, S. 369)* bei der Einw. von heißer wäßrig-methylalkoholischer Formaldehyd-Lösung oder beim Behandeln des Natriumsalzes mit der äquimolekularen Menge Formaldehyd in wäßr. Lösung (BASF, D. R. P. 231687; *C.* **1911** I, **853**; *Frdl.* **10**, 170). — Nadeln. F: 246° (Zers.). Schwer löslich in Methanol und Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien. — Gibt beim Behandeln mit Methanol und Schwefelsäuremonohydrat bei 70° 3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 550).

**4′.6′-Dichlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1′.2′:4.5-(1.3-oxazin)]**, [3.5-Dichlor-anthranilsäure]-formalid $C_8H_5O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure bei der Einw. von Formaldehyd in Wasser oder Aceton (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. — Gibt beim

Behandeln mit Kaliumcyanid-Lösung 3.5-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 549).

**3-Acetyl-3'.4'.5'.6'-tetrachlor-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]**, N-Acetyl-tetrachloranthranilsäure-formalid $C_{10}H_5O_3NCl_4 = C_6Cl_4\langle{}^{CO\text{———}O}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetrachloranthranilsäure-formalid *(Hptw. Bd. XXVII, S. 190)* beim Kochen mit Acetanhydrid (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 481). — Platten (aus Alkohol oder Benzol). F: 166,5° (korr.).

**4'.6'-Dibrom-6-oxo-dihydro-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]**, [3.5-Dibrom-anthranilsäure]-formalid $C_8H_5O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung auf 60—70° (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 338). — Nadeln (aus Chloroform). F: 184—185° (Zers.). Unlöslich in kalter Soda-Lösung. — Liefert bei der Einw. von Kaliumcyanid-Lösung bei 30—40° 3.5-Dibrom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 553).

2. ***3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin], 3-Oxo-phenmorpholin, Phenmorpholon-(3)*** bezw. ***3-Oxy-[benzo-1.4-oxazin]*** $C_8H_7O_2N$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form *(S. 190)*. *B.* Aus 2-Nitro-phenoxyessigsäure beim Behandeln mit Ferrosulfat und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2190). Durch Kochen von 2-Acetamino-phenoxyessigsäure mit starker Salzsäure (J., H.). — Krystalle (aus Wasser). F: 173—173,5° (korr.).

**3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiazin], 1-Thio-phenmorpholon-(3)** bezw. **3-Oxy-[benzo-1.4-thiazin]** $C_8H_7ONS = C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{S\text{—}CH_2}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{N:C\cdot OH}_{S\cdot CH_2}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 192)*. *B.* Aus [2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäure beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig (CLAASZ, *B.* **45**, 751) oder beim Behandeln mit Zinkstaub und verd. Essigsäure + Salzsäure in der Kälte (CL., D. R. P. 256342; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176° (CL.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen mit Nitrobenzol die Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2S_2$ (s. u.) (AGFA, D. R. P. 243196; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 551). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser Sulfazon (CL., D. R. P. 256342). Beim Kochen mit 1 Mol Thionaphthenchinon-anil-(2) in wenig Acetanhydrid erhält man [Thionaphthen-(2)]-[(benzo-1.4-thiazin)-(2)]-indigo (Syst. No. 4445); reagiert analog mit Isatin-α-anil und Isatin-β-anil (HERZOG, *B.* **52**, 2270, 2272).

Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2S_2$. *B.* Aus 1-Thio-phenmorpholon-(3) beim Erhitzen auf 210—220° oder beim Kochen mit Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 243196; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 551). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 358° (Zers.). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

**1-Thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, Sulfazon** $C_8H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Die angegebene Bezifferung gilt auch für die vom Namen „Sulfazon" abgeleiteten Namen. — *B.* Aus [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure (Ergw. Bd. VI, S. 156) beim Erwärmen mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (CLAASZ, *B.* **45**, 751) oder bei der Einw. von Zinkstaub und einem Gemisch aus verd. Essigsäure und Salzsäure in der Kälte (CL., D. R. P. 256342; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 160) sowie beim Behandeln mit Eisenspänen in Gegenwart von Kochsalz-Lösung bei 80—90° und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 269428; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 161). Entsteht ferner bei der Oxydation von 1-Thio-phenmorpholon-(3) mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung (CL., D. R. P. 256342). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 207—208° (CL., *B.* **45**, 752). Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Aceton, sehr schwer in siedendem Wasser und Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform; löslich in Alkalilauge mit dunkelbrauner Farbe, unlöslich in Soda-Lösung (CL., *B.* **45**, 752).

Gibt bei der Einw. von Chlor in kaltem Eisessig 2.2-Dichlor-sulfazon (CLAASZ, *B.* **49**, 355). Liefert bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid in verd. Natronlauge einen gelben Niederschlag, der nach kurzer Zeit in 2-Jod-sulfazon übergeht (CL., *B.* **49**, 356). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 25° 7-Nitro-sulfazon (CL., *B.* **49**, 357; Höchster Farbw., D. R. P. 269747; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 163). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure erhält man Isonitrososulfazon (S. 320) (CL., *B.* **49**, 358). Bei 5—6-stdg. Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% $SO_3$-Gehalt) auf dem Wasserbad erhält man

Sulfazon-sulfonsäure-(7) (S. 397) (CL., *B.* **49**, 358; vgl. H. F., D. R. P. 269748; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 163). Gibt beim Erhitzen mit ca. 25%igem Ammoniak im Rohr auf 160° Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) und Ameisensäure (CL., *B.* **49**, 615, 618; D. R. P. 294084; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **13**, 451). Die Lösung in verd. Natronlauge gibt bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Methanol bei 80° Sulfazon-methyläther (S. 249) (CL., *B.* **49**, 360). Beim Kochen mit 1 Mol Thionaphthenchinon-anil-(2) und Acetanhydrid erhält man 2-[3-Oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-sulfazon (Syst. No. 4445); reagiert analog mit Isatin-α-anil und Isatin-β-anil (HERZOG, *B.* **51**, 518, 519, 520). Liefert beim Kuppeln mit diazotierter 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in verd. Natronlauge das Natriumsalz des 3-Oxo-2-[5-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyds (S. 321) (CL., *B.* **45**, 752; D. R. P. 255078; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 378). Anwendung zur Herstellung von weiteren Azofarbstoffen: CL., *B.* **45**, 752; D. R. P. 255078; H. F., D. R. P. 273342; *C.* **1914** I, 1720; *Frdl.* **12**, 381. — $C_8H_7O_3NS + HNO_3$. *B.* Beim Eintragen von Sulfazon in 60—70%ige Salpetersäure bei ca. 70° (CL., *B.* **49**, 355). Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). Verpufft bei 172°.

**2.2-Dichlor-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2.2-Dichlor-sulfazon** $C_8H_5O_3NCl_2S = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ SO_2\cdot CCl_2\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Sulfazon durch Einw. von Chlor in Eisessig unter Kühlung (CLAASZ, *B.* **49**, 355). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme, unlöslich in Äther, Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform; leicht löslich in Alkalien; wird hieraus durch Säuren unverändert wieder gefällt.

**2.2-Dibrom-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2.2-Dibrom-sulfazon** $C_8H_5O_3NBr_2S = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ SO_2\cdot CBr_2\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Sulfazon mit Brom in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **49**, 355). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 214°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform; löst sich leicht in Alkalien und wird hieraus durch Säuren wieder unverändert gefällt. — Gibt beim Kochen mit Natriumjodid und Methanol 2.2-Dijod-sulfazon.

**2-Jod-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2-Jod-sulfazon** $C_8H_6O_3NIS = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ SO_2\cdot CHI\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf Sulfazon in verd. Natronlauge und nachfolgendem Aufbewahren des erhaltenen gelben Niederschlags (CLAASZ, *B.* **49**, 356). — Krystallpulver (aus 80%igem Alkohol). F: 196°.

**2.2-Dijod-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2.2-Dijod-sulfazon** $C_8H_5O_3NI_2S = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ SO_2\cdot CI_2\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dibrom-sulfazon mit Natriumjodid und Methanol (CLAASZ, *B.* **49**, 356). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit gelber Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. — Beim Erwärmen mit Silbernitrat wird das Jod quantitativ gefällt.

**7-Nitro-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 7-Nitro-sulfazon** $C_8H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Sulfazon unter Kühlung (CLAASZ, *B.* **49**, 357; Höchster Farbw., D. R. P. 269747; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 163). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol) oder Blättchen (aus Wasser). F: 219—220° (Zers.) (CL.; H. F.). Färbt sich am Licht gelblich (CL.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwerer in heißem Wasser mit blaßgelber Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform (CL.; H. F.). Löst sich in konz. Natronlauge mit gelbroter, in verd. Natronlauge mit gelblicher Farbe (CL.; H. F.). Die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter (CL.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, 7-Amino-sulfazon (CL.; H. F.). Kuppelt in alkal. Lösung mit Diazoniumsalzen (H. F.).

**2.2-Dibrom-7-nitro-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2.2-Dibrom-7-nitro-sulfazon** $C_8H_4O_5N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2.2-Dibrom-sulfazon unter Kühlung (CLAASZ, *B.* **49**, 359). Aus 7-Nitro-sulfazon bei der Einw. von Brom in Eisessig (CL.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

3. ***3-Oxo-5-methyl-α.β-benzisoxazolin, 5-Methyl-α.β-benzisoxazolon*** $C_8H_7O_2N$, Formel I.

**6-Nitro-5-methyl-saccharin** $C_8H_6O_5N_2S$, Formel II. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen des bei 134° schmelzenden 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 103) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1342). — Bitter schmeckende Tafeln. F: 213,5°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien. — $NH_4C_8H_5O_5N_2S$. Krystalle (aus Wasser). F: 310—320° (Zers.). — $KC_8H_5O_5N_2S$. Schwach bitter schmeckende Platten. — $AgC_8H_5O_5N_2S$. Platten.

**2-Phenyl-6-nitro-5-methyl-saccharin** $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen des bei 134° schmelzenden 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 103) mit Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1344). Beim Kochen von 2-Phenyl-6-nitro-3-phenylimino-5-methyl-α.β-benzisothiazolin-1-dioxyd mit konz. Salzsäure (K., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

**2-Phenyl-6-nitro-3-phenylimino-5-methyl-α.β-benzisothiazolin-1-dioxyd** $C_{20}H_{15}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dianilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 289) oder dem asymm. Dianilid der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 660) beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1346). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 188°. Löslich in Benzol und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Phenyl-6-nitro-5-methyl-saccharin. Beim Kochen mit Eisessig erhält man das asymm. Dianilid der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6). Bei mehrstündigem Erwärmen mit Anilin entsteht 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dianilid.

4. ***3-Oxo-4-methyl-β.γ-benzisoxazolin, 4-Methyl-β.γ-benzisoxazolon*** bezw. ***3-Oxy-4-methyl-β.γ-benzisoxazol*** $C_8H_7O_2N$, Formel III bezw. IV. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 6-Nitro-2-methyl-benzamid mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1083). — Nadeln. F: 119—120° (Rötung.).

5. ***2-Oxo-6-methyl-benzoxazolin, 6-Methyl-benzoxazolon*** $C_8H_7O_2N$, Formel V.

**3.6-Dimethyl-benzthiazolon**[1]) $C_9H_9ONS$, Formel VI. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (s. u.) bei der Einw. von Bromwasser und Behandeln des orangefarbenen Reaktionsprodukts (Perbromid?) mit schwefliger Säure (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 232). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren.

**3.6-Dimethyl-benzthiazolthion** $C_9H_9NS_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Dimethyl-p-toluidin mit Schwefel (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 226, 230). — Prismen (aus Alkohol). F: 134° (RA., R.). Ist unzersetzt destillierbar (RA., R.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther; unlöslich in verd. Säuren (RA., R.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure, nur wenig in rauchender Salzsäure mit gelber Farbe (RA., R.). — Liefert bei der Einw. von Bromwasser und Behandlung des erhaltenen orangefarbenen Niederschlags mit schwefliger Säure 3.6-Dimethyl-benzthiazolon (s. o.) (RA., R.). Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man das saure Sulfat des 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyds (S. 213) und 6.6'-Dimethyl-dibenzthiazolyl-(2.2') (Syst. No. 4630) (RA., R.; vgl. M., CL., AE., *Soc.* **123** [1923], 2364). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid-Gehalt) auf dem Wasserbad erhält man 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion-sulfonsäure-(7) (RA., R.). Gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser und Behandeln des entstandenen 4-Methylamino-3-mercapto-toluols mit Wasserstoffperoxyd 6.6'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 222) (RA., R.). — Perjodid $C_9H_9NS_2+2I$. Rotbraune Blättchen (aus

[1]) Der Verbindung wurde auf Grund ihrer Bildungsweise und der Übereinstimmung ihres Schmelzpunkts mit dem des 3.6-Dimethyl-benzthiazolons von HUNTER, PARKEN, *Soc.* **1935**, 1758 (F: 76—77°) diese Konstitution zuerteilt. Beilstein-Redaktion.

Alkohol). Beständig gegen heißes Wasser (RA., R.). Beim Behandeln mit Natriumthiosulfat erhält man 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion zurück (RA., R.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Sehr schwer löslich (RA., R.).

**Hydroxymethylat** $C_{10}H_{13}ONS_2 = [C_{10}H_{12}NS_2](OH)$. — Jodid $[C_{10}H_{12}NS_2]I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 231). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 150° in die Ausgangsverbindungen zerlegt.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. ***2-Oxo-4-phenyl-oxazolidin, 4-Phenyl-oxazolidon-(2)*** $C_9H_9O_2N$ = $C_6H_5\cdot HC$—NH / $H_2C\cdot O\cdot CO$.

**4-Phenyl-thiothiazolidon-(2) bezw. 2-Mercapto-4-phenyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_9H_9NS_2$ = $C_6H_5\cdot HC$—NH / $H_2C\cdot S\cdot CS$ bezw. $C_6H_5\cdot HC$—N / $H_2C\cdot S\cdot C\cdot SH$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf β-Chlor-α-amino-α-phenyl-äthan in Gegenwart von Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1870). — Prismen (aus Alkohol). F: 191°. Löslich in Alkalien.

2. ***2-Oxo-5-phenyl-oxazolidin, 5-Phenyl-oxazolidon-(2)*** bezw. ***2-Oxy-5-phenyl-$\Delta^2$-oxazolin*** $C_9H_9O_2N$ = $H_2C$—NH / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO$ bezw. $H_2C$—N / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C\cdot OH$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von β-Oxy-β-phenyl-propionsäureazid (Ergw. Bd. X, S. 110) in Benzol (SCHROETER, D.R.P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — Krystallmasse. F: 87—88,5°.

**5-Phenyl-thiazolidon-(2)-imid bezw. 2-Amino-5-phenyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_9H_{10}N_2S$ = $H_2C$—NH / $C_6H_5\cdot HC\cdot S\cdot C{:}NH$ bezw. $H_2C$—N / $C_6H_5\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem β-Chlor-α-amino-α-phenyl-äthan (Ergw. Bd. XI/XII, S. 472) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1872) oder aus salzsaurem α-Chlor-β-amino-α-phenyl-äthan (Ergw. Bd. XI/XII, S. 477) (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1448) und wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung bei mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbad. Bei mehrmaligem Eindampfen einer Lösung von Styrolimin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 89) mit Rhodanwasserstoff (G., C.). — Krystalle (aus Wasser) oder Nadeln (aus Ligroin). F: 111° bis 112° (W.; G., C.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (W.). Die heiße wäßrige Lösung reagiert ziemlich stark alkalisch (W.). — $C_9H_{10}N_2S + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 172—173° (W.), 175° (G., C.). — Nitrat. Tafeln (aus Salpetersäure). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 152° bis 153° (Zers.) (W.). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln. Schmilzt unscharf oberhalb 130° (W.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. F: 217° (Zers.) (W.). — Pikrat. Krystalle. Sintert bei 196° (W.) und schmilzt bei 202° (W.), 200° (G., C.).

**5-Phenyl-thiothiazolidon-(2) bezw. 2-Mercapto-5-phenyl-$\Delta^2$-thiazolin** $C_9H_9NS_2$ = $H_2C$—NH / $C_6H_5\cdot HC\cdot S\cdot CS$ bezw. $H_2C$—N / $C_6H_5\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot SH$. *B.* Man läßt auf ein Gemisch aus salzsaurem α-Chlor-β-amino-α-phenyl-äthan (Ergw. Bd. XI/XII, S. 477) und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser allmählich verd. Kalilauge einwirken (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1449). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 169—170°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalilauge und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus. — Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge 2-Methylmercapto-5-phenyl-$\Delta^2$-thiazolin (S. 249).

3. ***Benzoylacetaldehyd-monoisoxim, ω-Formyl-acetophenon-monoisoxim*** $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\langle{}_O\rangle NH$ oder $\frac{C_6H_5}{OHC\cdot H_2C}\rangle C\langle{}_O\rangle NH$.

**Benzoylacetaldehyd-monoisoxim-N-phenyläther, ω-Formyl-acetophenon-isoxim-N-phenyläther** $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\langle{}_O\rangle N\cdot C_6H_5$ oder $\frac{C_6H_5}{OHC\cdot H_2C}\rangle C\langle{}_O\rangle N\cdot C_6H_5$, s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 180.

4. ***4-Oxo-2-methyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff, zuletzt auf 75—80° (HICKS, *Soc.* **97**, 1033). — Nadeln (aus Methanol). F: 146°.

[Formel: Benzolring mit CO—NH und O—CH·CH₃]

Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Unlöslich in kalter Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure liefert beim Versetzen mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 0° N-Acetyl-salicylamid. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Acetaldehyd und Salicylamid. Beim Schütteln der Lösung in Pyridin mit 50%iger Natronlauge erhält man „syn"-[N-Äthyliden-salicylamid](?) (Ergw. Bd. X, S. 44).

5. ***3-Oxo-7-methyl-phenmorpholin, 7-Methyl-phenmorpholon-(3)*** $C_9H_9O_2N$, Formel I.

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ O\cdot CH_2\end{smallmatrix}$ II. $CH_3\cdot(Cl)C_6H_2<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ O\cdot CH_2\end{smallmatrix}$

**6-Chlor-7-methyl-phenmorpholon-(3)** $C_9H_8O_2NCl$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf 4-Chlor-6-nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure in heißem Wasser (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 120). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). Beginnt bei 187° zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser.

6. ***2-Acetyl-benzoxazolin*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\ O\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$

**2-Acetyl-benzthiazolin-1-dioxyd** („Sulfurylindoxylmethylketon") $C_9H_9O_3NS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\ SO_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) mit überschüssigem Acetylchlorid in Benzol (CLAASZ, *B.* **49**, 1413). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Löst sich in Alkalilauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder gefällt.

7. ***5'-Oxo-2'.2'-dimethyl-2'.5'-dihydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin], Lacton der 2-[α-Oxy-isopropyl]-nicotinsäure,*** Dimethylpyridophthalid $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_5H_3N<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ CO\end{smallmatrix}>O$

*B.* Neben wenig 2-Isopropenyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 505) bei der Einw. von 6 Mol Methylmagnesiumjodid auf Chinolinsäure-α-methylester in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1240). — Nadeln (aus Äther). F: 83—84°. $Kp_{25}$: 124°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren, schwer in Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und verd. Alkohol in schwach schwefelsaurer Lösung 5'-Oxy-2'.2'-dimethyl-2'.5'-dihydro-[furano-3'.4':2.3-pyridin] (S. 248). — $C_9H_9O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. F: 231—238°. Unlöslich in Wasser. — $2C_9H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Plättchen. Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. — Pikrat $C_9H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 92°.

**Hydroxymethylat** $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_3<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ CO\end{smallmatrix}>O$. — Jodid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot I$. *B.* Aus Dimethylpyridophthalid beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1242). Nadeln (aus Äther). Schmilzt nach vorangehender Schwärzung bei 189° (Zers.).

## 4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}O_2N$.

1. ***6-Oxo-2-phenyl-morpholin, 2-Phenyl-morpholon-(6)*** $C_{10}H_{11}O_2N = O<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH_2\\ CH(C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>NH$.

**4.4-Dimethyl-6-oxo-2-phenyl-morpholiniumhydroxyd** $C_{12}H_{17}O_3N = O<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH_2\\ CH(C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N(CH_3)_2\cdot OH$. — Chlorid $C_{12}H_{16}O_2N\cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf β-Dimethylamino-α-phenyl-äthylalkohol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 240) in Benzol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 977). Krystalle (aus Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***6-Oxo-3-phenyl-morpholin, 3-Phenyl-morpholon-(6)*** $C_{10}H_{11}O_2N = O<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH_2\\ CH_2\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>NH$.

**4.4-Dimethyl-6-oxo-3-phenyl-morpholiniumhydroxyd** $C_{12}H_{17}O_3N = O<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH_2\\ CH_2\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N(CH_3)_2\cdot OH$. — Chlorid $C_{12}H_{16}O_2N\cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf β-Dimethylamino-β-phenyl-äthylalkohol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 243) in Benzol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 980). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 220° zu einer braunen Flüssigkeit, die sich allmählich zersetzt. Schwer löslich in Alkohol.

5. **5′-Oxo-2′.2′-diäthyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin], Lacton der 2-[Oxy-diäthyl-methyl]-nicotinsäure, Diäthylpyridophthalid** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 6 Mol Äthylmagnesiumbromid auf Chinolinsäure-α-methylester in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung (SIMONIS, COHN, *B.* 47, 1243). — Hellgelbe Flüssigkeit. $Kp_{15}$: 140°. D: 1,067. Löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kaltem Alkali, löslich in Säuren. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 200—220° das Lactam der 2-[α-Anilino-α-äthyl-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 244); reagiert analog mit p-Toluidin. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Zähes Öl. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Schuppen. F: 201° bis 207°. — $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 119—120° (Zers.). — **Pikrat** $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 114—115°.

## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

1. ***6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-phthalaldehydsäureoxim*** $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 198)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Isoindolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 90), Phthalimid und Phthalimidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 291) (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* 39, 276).

2. ***6-Oxo-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Isocumarazon: MICHAELIS, *A.* 373, 130.

3. ***3-Formyl-β.γ-benzisoxazol, Anthranil-aldehyd-(3),*** Anthroxan-aldehyd-(3) $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 199)*. Gibt bei der Einw. von wäßr. Alkalien Isatin (HELLER, GRÜNTHAL, *C.* 1910 II, 975). Beständig gegen konz. Schwefelsäure.

### 2. Oxo-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin, 3-Phenyl-isoxazolon-(5)*** bezw. ***5-Oxy-3-phenyl-isoxazol*** $C_9H_7O_2N = \begin{array}{l} H_2C—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC—C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 200)*. *B.* Zur Bildung aus Benzoylessigester und Hydroxylaminhydrochlorid vgl. a. DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 960. — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 152° (BETTI, PACINI, *G.* 45 II, 381 Anm.). — Gibt bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) (A. MEYER, *C. r.* 154, 1511; *A. ch.* [9] 1, 315). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther entsteht ein Gemisch von 5-Methoxy-3-phenyl-isoxazol und 2-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] 20 I, 248). Beim Kochen mit Benzil in Alkohol in Gegenwart von Piperidin erhält man 3-Phenyl-4-desyliden-isoxazolon-(5) (S. 348) (M., *Bl.* [4] 13, 1000). Bei der Kondensation mit Mesoxalsäurediäthylester in siedendem Alkohol entsteht Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäurediäthylester (Syst. No. 4647) (M., *C. r.* 150, 1766; *Bl.* [4] 13, 904). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol N.N′-Diphenyl-formamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 190) auf 120° Anilin und 3-Phenyl-4-phenyliminomethyl-isoxazolon-(5) (S. 333) (D., GR.). Zur Umsetzung mit Nitrosoverbindungen, Diazoniumverbindungen und Isatinchlorid-Derivaten vgl. a. M., *C. r.* 152, 611, 1678; *Bl.* [4] 13, 996; *A. ch.* [9] 1, 282, 298. Bei der Kondensation mit 2.2-Dibrom-3-oxo-2.3-dihydro-thionaphthen (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 161) entsteht [Thionaphthen-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4445) (M., *Bl.* [4] 13, 999).

**2-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5)** $C_{10}H_9O_2N = \begin{array}{l} HC{=}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 202)*. *B.* Neben 5-Methoxy-3-phenyl-isoxazol aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) durch Einw. von Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, COPPOLA, *R. A. L.* [5] 20 I, 248). — Krystalle (aus Petroläther). F: 77—78°.

**3-[4-Brom-phenyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **5-Oxy-3-[4-brom-phenyl]-isoxazol** $C_9H_6O_2NBr = \begin{array}{l} H_2C—C\cdot C_6H_4Br \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC—C\cdot C_6H_4Br \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylessigsäureäthylester bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (HANTZSCH,

Heilbron, *B.* **43**, 68). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 118°. — Beim Versetzen der alkal. Lösung mit Natriumnitrit und Eintragen der Lösung in verd. Schwefelsäure unter Kühlung erhält man 5-Oxo-4-oximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolin (S. 331).

**4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5)** $C_9H_5O_2NBr_2$ = $\begin{matrix} Br_2C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in Eisessig oder Chloroform in der Kälte (A. Meyer, *C. r.* **154**, 1511; *A. ch.* [9] **1**, 315). — Stark lichtbrechende Prismen (aus Essigsäure oder Petroläther + Äther). F: 76—77° (M., *C. r.* **154**, 1511; *A. ch.* [9] **1**, 316). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure in der Wärme, leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther (M., *C. r.* **154**, 1511; *A. ch.* [9] **1**, 316). — Entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Brom (M., *A. ch.* [9] **1**, 316). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; beim Behandeln mit Alkalien erhält man ein gelbes Harz; bei der Einw. von Bleiacetat in Essigsäure entstehen Bleibromid, Benzonitril und weitere, nicht näher untersuchte Produkte (M., *A. ch.* [9] **1**, 316). Liefert mit Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat 5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin (S. 326); reagiert analog mit Semicarbazid (M., *A. ch.* [9] **1**, 321; *C. r.* **154**, 1513). Gibt bei der Einw. von 3 Mol Phenylhydrazin in Alkohol, Äther, Chloroform oder Essigsäure + Natriumacetat 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin (S. 326); reagiert analog mit weiteren aromatischen Hydrazinen; bei der Einw. von α-Benzoyl-phenylhydrazin in warmem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat entstehen Benzoesäure und 5-Oxo-4-phenyl-hydrazono-3-phenyl-isoxazolin (M., *A. ch.* [9] **1**, 316, 320; *C. r.* **154**, 1512). Mit Indoxyl (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 212) oder Indoxylsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 552) in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin erhält man [Indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (M., *C. r.* **154**, 1513; *Bl.* [4] **13**, 994). Kondensiert sich mit 4-Amino-antipyrin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 300) in Alkohol zu 5-Oxo-4-antipyrylimino-3-phenyl-isoxazolin (S. 326) (M., *C. r.* **154**, 1513).

2. ***3-Oxo-5-phenyl-isoxazolin, 5-Phenyl-isoxazolon-(3)*** $C_9H_7O_2N$ = $\begin{matrix} HC & — & CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot NH & & \end{matrix}$.

**5-Phenyl-isoxazolon-(3)-p-tolylimid** bezw. **3-p-Toluidino-5-phenyl-isoxazol** $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & — & C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot NH & & \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & — & C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylthiopropiolsäure-p-toluidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 422) bei der Einw. von Hydroxylamin in siedendem Alkohol (Worrall, *Am. Soc.* **39**, 700). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 141,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Beständig gegen siedende Salzsäure.

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-anil** bezw. **4-Nitroso-3-anilino-5-phenyl-isoxazol** $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} ON\cdot C & — & C:N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot NH & & \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot C & — & C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$ *(S. 203).* Schwach explosiv. Die Lösung in Aceton ist rot und wird auf Zusatz von Natronlauge hellgelb; beim Ansäuern scheidet sie hellgelbe, amorphe Flocken ab, die in Gegenwart von Säuren rasch in die Ausgangsverbindung übergehen (Wieland, Gmelin, *A.* **375**, 302). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig + Alkohol 4-Imino-3-phenylimino-5-phenyl-isoxazolidin (S. 322). Bei der Einw. von alkoh. Alkali erhält man eine Verbindung, die mit Ferrichlorid nur eine ganz schwache Färbung gibt (vielleicht die Alkaliverbindung des 5-Äthoxy-3-phenylimino-4-oximino-5-phenyl-isoxazolidins; vgl. W., G., *A.* **375**, 300).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-[4-brom-anil]** bezw. **4-Nitroso-3-[4-brom-anilino]-5-phenyl-isoxazol** $C_{15}H_{10}O_2N_3Br$ = $\begin{matrix} ON\cdot C & — & C:N\cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot NH & & \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot C & — & C\cdot NH\cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Wieland, Gmelin, *A.* **375**, 302. — *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoylfuroxan mit 4-Brom-anilin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (Böeseken, *R.* **29**, 283). — Dichroitische, dunkelbraune Nadeln (aus Äther + Eisessig). Zersetzt sich bei 126° (Böe.). — Beim Behandeln mit Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-[4-brom-anil] (Böe.).

**4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-[4-methoxy-anil]** bezw. **4-Nitroso-3-p-anisidino-5-phenyl-isoxazol** $C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{matrix} ON\cdot C\text{——}C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot C\text{——}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoylfuroxan mit p-Anisidin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (WIELAND, GMELIN, *A.* **375**, 305). — Schwarze Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 123°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther; die Lösungen sind tiefrot. — Bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol erhält man eine farblose Verbindung (vielleicht 3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-[4-methoxy-anil]), Benzoesäureäthylester und Blausäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Imino-3-[4-methoxy-phenylimino]-5-phenyl-isoxazolidin (S. 322). Beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid erhält man ein farbloses Additionsprodukt, das mit Wasser 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-[4-methoxy-anil] zurückliefert.

3. ***2-Oxo-4-phenyl-oxazolin, 4-Phenyl-oxazolon-(2)*** $C_9H_7O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**4-Phenyl-thiazolon-(2)-allylimid** bezw. **2-Allylamino-4-phenyl-thiazol** $C_{12}H_{12}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ HC\cdot S\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon beim Erhitzen mit N-Allyl-thioharnstoff in alkoh. Lösung; man fällt die freie Base mit Pyridin (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 66). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Einw. von Diazoniumsalz-Lösung eine rote Azoverbindung.

**4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** bezw. **2-p-Toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{14}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon auf N-p-Tolyl-thioharnstoff in wenig siedendem 80%igen Alkohol; man fällt die freie Base aus der heißen alkoholischen Lösung mit Pyridin (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 35). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 35). Leicht löslich in kaltem Pyridin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; ziemlich starke Base (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 35). — Bei vorsichtigem Erwärmen mit Isoamylnitrit erhält man 2-p-Tolylimino-5-oximino-4-phenyl-thiazolin (S. 332) (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 55). Gibt bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid 2-[Acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4342) (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 39). Durch 8-stdg. Erhitzen mit Benzylchlorid auf 175° entstehen 4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid (S. 296) und 2-[Benzyl-p-toluidino]-4-phenyl-5-benzyl-thiazol (Syst. No. 4346) (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 46). Bei der Einw. von Phenylisocyanat in Äther erhält man 2-[Anilinoformyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4342) (v. W., R., *J. pr.* [2] **87**, 37).

Salze und Additionsverbindungen: v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 36, 41. — $C_{16}H_{14}N_2S + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Benzol). F: 212° (unter Grünfärbung). — Hydrobromid. Nadeln. F: 205° (Zers.). — Sulfat. Nadeln. F: 152°. — $2C_{16}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 230°. — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{16}H_{14}N_2S + C_6H_3O_4N_2Cl$. Dunkelrote Krystalle. F: ca. 60°. Zerfällt schon in alkoh. Lösung leicht in die Komponenten. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{16}H_{14}N_2S + C_6H_2O_6N_3Cl$. Rote Nadeln. F: ca. 90°. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. — Acetat $C_{16}H_{14}N_2S + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 85°. Zerfällt mit Wasser in die Komponenten. — Rhodanid. Nadeln. F: 125°.

**3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** $C_{17}H_{16}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-N′-p-tolyl-thioharnstoff mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol; man fällt die freie Base mit Pyridin (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 50). Man erhitzt 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° und behandelt das erhaltene Reaktionsprodukt [Nadeln; F: ca. 200° (Zers.)] mit verd. Natronlauge (v. W., R.). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Eisessig, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° 3-Methyl-4-phenyl-thiazolthion-(2) (S. 281) und p-Tolylsenföl. — Hydrochlorid. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln (aus Eisessig). F: 158°.

**3 - Benzyl - 4 - phenyl - thiazolon - (2) - p - tolylimid** $C_{23}H_{20}N_2S$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \quad HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Bei kurzem Kochen von N-p-Tolyl-N'-benzyl-thioharnstoff mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol; man fällt die freie Base mit Pyridin (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 44). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° erhält man p-Tolylsenföl und 3-Benzyl-4-phenyl-thiazolthion-(2). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Hellorangefarbene Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 233° (Zers.). — Pikrat. Prismen (aus Eisessig). F: 155°.

**5 - Brom - 4 - phenyl - thiazolon - (2) - p - tolylimid** bezw. **5 - Brom - 2 - p - toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{13}N_2BrS$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ BrC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ \quad BrC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid bei der Einw. von Brom in Benzol unter starker Kühlung (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 52). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 134° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Schwache Base. — Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von p-Tolylsenföl. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt leicht Zersetzung ein. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Isoamylnitrit 5-Brom-2-p-tolylnitrosamino-4-phenyl-thiazol (Syst. No 4342). Bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid erhält man 5-Brom-2-[acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4342). — $C_{16}H_{13}N_2BrS + HBr$. Prismen (aus Chloroform + Benzol). F: 179° (Zers.). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft, rascher beim Erwärmen unter Abgabe von Bromwasserstoff.

**5 - Nitroso - 4 - phenyl - thiazolon-(2)-p-tolylimid** bezw. **5-Nitroso-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{13}ON_3S$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ ON\cdot C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ ON\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

, s. S. 332.

**3 - Methyl - 4 - phenyl - thiazolthion - (2)** $C_{10}H_9NS_2$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_3 \\ \quad HC\cdot S\cdot CS \end{array}$$

. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Schwefelkohlenstoff auf 200° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 50). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

**3-Benzyl-4-phenyl-thiazolthion-(2)** $C_{16}H_{13}NS_2$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \quad HC\cdot S\cdot CS \end{array}$$

. *B.* Beim Erhitzen von 3-Benzyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Schwefelkohlenstoff auf 200° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 45). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin und Äther.

4. ***2 - Oxo - 5 - phenyl - oxazolin, 5 - Phenyl - oxazolon - (2)*** $C_9H_7O_2N$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{array}$$

.

**3.5-Diphenyl-oxazolon-(2)** $C_{15}H_{11}O_2N$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{array}$$

*(S. 206).* *B.* Bei längerem Aufbewahren von ω-Anilino-acetophenon in Pyridin mit Phosgen in Toluol in der Kälte (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 58). — Nadeln (aus Toluol). F: 167—168°. Löslich in Eisessig und Alkohol in der Kälte, mäßig löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Wärme.

**3-o-Tolyl-5-phenyl-oxazolon-(2)** $C_{16}H_{13}O_2N$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{array}$$

. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von ω-o-Toluidino-acetophenon in Pyridin mit Phosgen in Toluol in der Kälte (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 59). — F: 124—125°.

**3-m-Tolyl-5-phenyl-oxazolon-(2)** $C_{16}H_{13}O_2N$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{array}$$

. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 59). — Nadelförmige Krystalle. F: 84—85°.

**3-p-Tolyl-5-phenyl-oxazolon-(2)** $C_{16}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} HC & — & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 60). — Nadeln (aus Toluol). F: 173—174°.

**3-β-Naphthyl-5-phenyl-oxazolon-(2)** $C_{19}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} HC & — & N\cdot C_{10}H_7 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 60). — Nadeln (aus Toluol). F: 193—194°.

5. ***6-Oxo-3-methyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[acetophenonoxim-carbonsäure-(2)]*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 206*). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und heißem Eisessig 1-Methyl-isoindolin und 3-Methyl-phthalimidin (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 277).

$C_6H_4$ (benzo) $\cdot C(CH_3){=}N\cdot O\cdot CO$ (ring)

6. ***6-Oxo-2-methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-acetyl-anthranilsäure]***, „Acetylanthranil" $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 207*). Die angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Acetylanthranil" abgeleiteten Namen. — *B.* Zur Bildung aus Anthranilsäure und Acetanhydrid vgl. a. BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 951. Entsteht ferner bei der Einw. von Acetanhydrid auf N.N'-Methenyl-di-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 534) auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **49**, 540). — Gibt bei der Einw. von Hydrazinhydrat in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur 2-Hydrazino-6-oxo-2-methyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (HELLER, *B.* **48**, 1191). Bei kurzem Kochen mit wäßr. Äthylamin-Lösung in Gegenwart von wenig Kalilauge erhält man 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4); in Abwesenheit von Kalilauge erhält man 2-Acetamino-benzoesäure-äthylamid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 540) (B., HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 199). Liefert mit m-Phenylendiamin beim Schmelzen oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung 3-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 253); reagiert analog mit weiteren aromatischen Diaminen (B., G., AM.).

$C_6H_4$ (Stellen 3, 4, 5, 6) $\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){=}N$ (ring)

**Anhydro-[N-acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-anthranilsäure]**, „3.4.5.6-Tetrachlor-acetylanthranil" $C_9H_3O_2NCl_4$ = $C_6Cl_4\langle\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlor-anthranilsäure mit Acetanhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3938). — Gelbstichige Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 198—199°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; unlöslich in kalter Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit starker Essigsäure N-Acetyl-tetrachlor-anthranilsäure.

**Anhydro-[N-acetyl-5-brom-anthranilsäure]**, „5-Brom-acetylanthranil" $C_9H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel (*S. 207*). *B.* Beim Kochen von 5-Brom-anthranilsäure mit Acetanhydrid (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* **32**, 772). — F: 134°. Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Ligroin, ziemlich schwer in Äther. — Gibt beim Kochen mit Eisessig oder Wasser N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1480; WH., O.).

$Br\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$

**Anhydro-[N-acetyl-4.5-dibrom-anthranilsäure]**, „4.5-Dibrom-acetylanthranil" $C_9H_5O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dibrom-anthranilsäure mit Acetanhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3944). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 184—185°. Unlöslich in Soda-Lösung.

$Br_2C_6H_2\langle\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$

**Anhydro-[N-acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure]**, „3.5-Dibrom-acetylanthranil" $C_9H_5O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-anthranilsäure mit Acetanhydrid (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* **32**, 773; LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3940). — Nadeln (aus Acetanhydrid oder Alkohol). F: 176° (WH., O.), 174—175° (L., W.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (WH., O.). Unlöslich in Soda-Lösung (L., W.). — Gibt bei kurzem Kochen mit 1%iger Natronlauge oder längerem Kochen mit Eisessig N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure (WH., O.). Beim Erwärmen mit 15%iger Natronlauge erhält man 3.5-Dibrom-anthranilsäure zurück (WH., O.).

$Br_2C_6H_2\langle\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$

**Anhydro-[N-acetyl-3.6-dichlor-4.5-dibrom-anthranilsäure]**, „3.6-Dichlor-4.5-dibrom-acetylanthranil" $C_9H_3O_2NCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-2-amino-benzoesäure mit Acetanhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3946). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 213—214°. Unlöslich in Soda-Lösung.

$Cl_2Br_2C_6\langle\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$

**Anhydro - [N - acetyl - 3.4.5.6 - tetrabrom - anthranilsäure]**, „3.4.5.6-Tetrabrom-acetylanthranil" $C_9H_3O_2NBr_4 = C_6Br_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=\dot{C}\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von Tetrabrom-anthranilsäure mit Acetanhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3943). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 257—258°. Unlöslich in Soda-Lösung.

7. ***3-Acetyl-indoxazen*** $C_9H_7O_2N$, Formel I.

**6-Nitro-3-acetyl-indoxazen** $C_9H_6O_4N_2$, Formel II. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenyl-aceton bei der Einw. von Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung in der Kälte und an-

I. [Strukturformel: Benzolring mit C·CO·CH₃, N, O] II. [Strukturformel: O₂N·Benzolring mit C·CO·CH₃, N, O]

schließendem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (BORSCHE, *A.* **390**, 21). Bei kurzem Kochen von α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton mit Natriumäthylat-Lösung (B., *A.* **390**, 25). — Bräunliche Blätter (aus Methanol). F: 135—136°. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Essigsäure und 4-Nitro-salicylsäurenitril.

**Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 234—235°** $C_{15}H_{12}O_3N_4 =$
$O_2N\cdot C_6H_3<{}^{C}_{O}>N^{C(CH_3)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}$ (?). *B.* Beim Behandeln von α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43) mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol oder Natriumäthylat-Lösung in der Wärme (BORSCHE, *A.* **390**, 23). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 234—235°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

**Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 192—193°** $C_{15}H_{12}O_3N_4 =$
$O_2N\cdot C_6H_3<{}^{C}_{O}>N^{C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 6-Nitro-3-acetyl-indoxazen in Alkohol + wenig Essigsäure in der Wärme (BORSCHE, *A.* **390**, 26). — Orangerote Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 192—193°.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***5 - Oxo - 4 - methyl - 3 - phenyl - isoxazolin, 4 - Methyl - 3 - phenyl-isoxazolon - (5)*** bezw. ***5 - Oxy - 4 - methyl - 3 - phenyl - isoxazol*** $C_{10}H_9O_2N =$
$\begin{matrix} CH_3\cdot HC—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C—C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-benzoyl-essigsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 333) mit Hydroxylamin in Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1448; *A. ch.* [10] **1**, 282). — Nadeln (aus Äther). F: 123—124°. Löslich in Alkohol sowie in Natronlauge und Soda-Lösung.

2. ***5-Oxo-4-methyl-2-phenyl-oxazolin, 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) („Benzoylalaninlacton")*** bezw. ***5-Oxy-4-methyl-2-phenyl-oxazol*** $C_{10}H_9O_2N =$
$\begin{matrix} CH_3\cdot HC—N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C—N \\ HO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 210).* Zersetzt sich oberhalb 150° (MOHR, *J. pr.* [2] **81**, 482). — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid in Gegenwart von Acet-anhydrid und etwas Eisessig 1-Benzoyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 306) (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1142). — Zeigt beim Übergießen mit Natronlauge eine blauviolette Fluorescenz, die allmählich wieder verschwindet (M.).

## 4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. ***5 - Oxo - 4 - äthyl - 3 - phenyl - isoxazolin, 4 - Äthyl - 3 - phenyl - isoxazolon-(5)*** bezw. ***5-Oxy-4-äthyl-3-phenyl-isoxazol*** $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$
bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C—C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. X, S. 710* als β-Oximino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure beschriebenen Verbindung zu (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1447; *A. ch.* [10] **1**, 286). — *B.* Beim Kochen von Äthyl-benzoyl-essigsäureäthyl-ester (Ergw. Bd. X, S. 336) mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1447; *A. ch.* [10] **1**, 285; vgl. a. HANTZSCH, MIOLATI, *B.* **26**, 1691). Entsteht auch aus dem Oxim des Äthyl-benzoyl-essigsäureäthylesters beim Erwärmen mit Kalilauge (H., B.). — F: 91° (H., B.).

2. ***5-Phenyl-3-acetyl-$\Delta^2$-isoxazolin*** $C_{11}H_{11}O_2N$ = $H_2C$—$C\cdot CO\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von Benzaldiacetylmonoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 379) mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (DIELS, SHARKOFF, *B.* 46, 1865). — Prismen (aus Methanol). F: 97—98°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Gibt beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge eine bei 254° (Zers.) schmelzende Verbindung.

3. ***5-Oxo-4.4-dimethyl-3-phenyl-isoxazolin, 4.4-Dimethyl-3-phenyl-isoxazolon-(5)*** $C_{11}H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2C$—$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit Hydroxylamin und alkoh. Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* 152, 1448; *A. ch.* [10] 1, 279). Entsteht auch aus dem Oxim des Dimethyl-benzoyl-essigsäure-äthylesters beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (H., B.). — Krystalle (aus Äther). F: 70—71°. Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Unlöslich in kalter Soda-Lösung und Natronlauge.

4. ***5-Oxo-4.4-dimethyl-2-phenyl-oxazolin, 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5)*** $C_{11}H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2C$—$N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$ *(S. 211)*. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2302). — Gibt bei der Einw. von 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung in Gegenwart von Alkohol, zuletzt bei 60°, 2-Hydrazino-4.4-dimethyl-2-phenyl-oxazolidon-(5) (Syst. No. 4392).

5. ***6-Oxo-2.4'.5'-trimethyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[N-acetyl-4.5-dimethyl-anthranilsäure],*** 4.5-Dimethyl-acetylanthranil $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (*Hptw. Bd. XXVII, S. 221*) angeführte Literatur. — *B.* Beim Kochen von 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure mit Acetanhydrid (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* 36, 576). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 263,5° (korr.). Leicht löslich in Acetanhydrid, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit konz. Ammoniak in Gegenwart von etwas Kalilauge das Amid der 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure; reagiert analog mit Hydrazinhydrat. Bei kurzem Kochen mit 33% wäßr. Methylamin-Lösung in Gegenwart von etwas verd. Kalilauge erhält man das Methylamid der 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure; reagiert analog mit Anilin. Durch Kochen mit 33%iger wäßr. Methylamin-Lösung in Gegenwart von starker Kalilauge entsteht 2.3.6.7-Tetramethyl-chinazolon-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 260).

[Formel: $CH_3$, $CH_3$ am Benzolring; CO, O; N=C·$CH_3$]

6. ***γ-Oxo-α-[α-furyl]-γ-[α-pyrryl]-propan, [β-(α-Furyl)-äthyl]-[α-pyrryl]-keton*** $C_{11}H_{11}O_2N$ = HC——CH, HC——CH / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot CH$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Oxo-α-[α-furyl]-γ-[α-pyrryl]-α-propylen mit Wasserstoff und Palladiumschwarz (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* 42 II, 432). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_2N$.

1. ***Anhydro-[8-oxy-3-oxo-1-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin]*** $C_{10}H_7O_2N$, Formel I.

I. O——N, C, $CH_2$, $CH_2$, CO   II. $O_2S$——N, C, CHCl, $CCl_2$, C:N·$C_6H_5$   III. $O_2S$——N, C, CCl, $CCl_2$, C·NH·$C_6H_5$

**Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-phenylimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)]** bezw. **Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-anilino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)]** $C_{16}H_9O_2N_2Cl_3S$, Formel II bezw. III. *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-[2.3.4.4-tetrachlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 222) und von Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) mit

Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **411**, 214, 215). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich von 200° an unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in heißem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Wird durch verd. Alkalilaugen unter Bildung von Phenylisonitril zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit Anilin Chloranilinonaphthsultamchinon-anil (Syst. No. 4383).

2. ***Anhydro-[5-oxy-1-oxo-4-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin]*** $C_{10}H_7O_2N$, Formel I.

I. $C_6H_4\begin{matrix} O\text{———}N \\ \quad \overset{\|}{C}—CH_2 \\ CO—\overset{|}{C}H_2 \end{matrix}$ II. $C_6H_3\begin{matrix} O_2S\text{———}N \\ \quad \overset{\|}{C}—CHCl \\ CO—\overset{|}{C}HCl \end{matrix}$

**Anhydro-[2.3-dichlor-1-oxo-4-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)]**, „Naphthsultamchinondichlorid" $C_{10}H_5O_3NCl_2S$, Formel II. *B.* Neben Dichlornaphthsultamchinon (S. 287) beim Schütteln von Naphthsultamchinon mit einer Lösung von Chlor in Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 90). — Nicht ganz rein erhalten. Blättchen oder Nadeln (aus Toluol). F: 232—234°.

**Anhydro-[2.2.3.3-tetrachlor-1-oxo-4-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)]**, „Dichlornaphthsultamchinondichlorid" $C_{10}H_3O_3NCl_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Chlorieren von Naphthsultamchinon (S. 286) oder Dichlornaphthsultamchinon (S. 287) in Eisessig oder von 4-Amino-naphthsultam (Syst. No. 4343) in Eisessig + konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 90, 98, 103). — Blättchen oder Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Eisessig). F: 175°; leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin (Z., *A.* **412**, 104). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultam (Z., *A.* **412**, 104). Setzt aus Kaliumjodid in essigsaurer Lösung Jod in Freiheit (Z., *A.* **412**, 104). Liefert bei kurzer Einw. von kalter wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-[β.γ.γ-Trichlor-α-oxo-allyl]-benzoesäure-sulfamid-(3) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 109), bei 2-stdg. Schütteln mit 2n-Natronlauge Saccharin-carbonsäure-(4) (S. 387) (Z., *A.* **416**, 80, 81).

$C_6H_3\begin{matrix} O_2S\text{———}N \\ \quad \overset{\|}{C}—CCl_2 \\ CO—\overset{|}{C}Cl_2 \end{matrix}$

## 2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. ***5-Oxo-3-methyl-4-benzal-isoxazolin, 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5)*** $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}C\cdot CH_3 \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$ *(S. 213).* *B.* Man versetzt ein Gemisch von 15 g Hydroxylaminhydrochlorid, 40 cm³ Wasser und 20 cm³ Pyridin nacheinander mit einer Lösung von 25 cm³ Acetessigester in 50 cm³ Alkohol, mit 22 cm³ Benzaldehyd und mit 150 cm³ 17%iger Salzsäure und läßt einige Tage stehen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 962). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Benzaldehyd unter Luftzutritt 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid (BETTI, ALESSANDRI, *G.* **45** I, 465); ersetzt man den Benzaldehyd durch Anisaldehyd, so bildet sich neben 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid zunächst 3-Methyl-4-anisal-isoxazolon-(5), das bei längerer Reaktionsdauer in 3-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid übergeht (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 48). Erhitzt man 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) mit N.N'-Diphenylformamidin erst auf ca. 140°, dann auf 115—120°, so entsteht 3-Methyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5) (S. 316) (D., G.). Liefert mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol 3-β-Naphthyl-3'-methyl-2.4-diphenyl-[isoxazolo-4':5':5.6-($\Delta^5$-dihydro-1.3-oxazin)] (Syst. No. 4630) (BETTI, *G.* **45** II, 80).

2. ***5-Oxo-2-methyl-4-benzal-oxazolin, 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5)*** $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}N \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 213).* Gibt mit Hydrazinhydrat in warmem Alkohol 2-Hydrazino-2-methyl-4-benzal-oxazolidon-(5) (Syst. No. 4392) (HELLER, LAUTH, *B.* **52**, 2301).

3. ***γ-Oxo-α-[α-furyl]-γ-[α-pyrryl]-α-propylen, 2-Furfurylidenacetyl-pyrrol*** $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} HC\text{——}CH \qquad\qquad\qquad HC\text{——}CH \\ H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH:CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}H \end{matrix}$. *B.* Durch Kondensation von 2-Acetyl-pyrrol mit Furfurol in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 431; FINZI, VECCHI, *G.* **47** II, 11). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° (B., M.), 134—135° (F., V.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Essigester, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther (B., M.; F., V.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (B., M.).

**3. 2'-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], 1.4.5.6-Tetrahydro-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin], Lacton der β-[6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(5)]-acrylsäure** („Tetrahydropseudoisonaphthoxazon") $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [Cumarino-6'.5':2.3-pyridin] (S. 289) mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 538). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

N-Benzoyl-Derivat $C_{19}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix}HC:CH\\OC—O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. Tafeln. F: 252° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 539). Schwer löslich in Alkohol.

N-Nitroso-Derivat $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\OC—O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 539).

**4. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_2N$.**

1. *γ-Oxo-α-[α-furyl]-γ-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-α-propylen, 2.4-Dimethyl-5-furfurylidenacetyl-pyrrol* $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix}HC——C\cdot CH_3\\CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot CH\end{matrix}\;\begin{matrix}HC——CH\\ \end{matrix}$. *B.* Durch Kondensation von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol mit Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* **47** II, 12). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

2. *2'-Oxo-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], 7'-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin]* $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 7'-Methyl-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin] (S. 290) mit Zinn und Salzsäure (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 539). — Goldgelbe Nadeln. F: 180°.

N-Nitroso-Derivat $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\OC—O\end{matrix}>C_6H(CH_3)<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}$. Krystallpulver. F: 155° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 539).

**5. 2'-Oxo-8.4'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], 4'.7'-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin]** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'.7'-Dimethyl-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin] mit Zinn und Salzsäure (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 540). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-Derivat $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC:C(CH_3)\\OC——O\end{matrix}>C_6H(CH_3)<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 540). — Pulver. F: 161°.

## 8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

**1. Anhydro-[5-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)]** $C_{10}H_5O_2N$, Formel I.

**Anhydro-[naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)]**, „Naphthsultamchinon" $C_{10}H_5O_3NS$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-naphthsultam (S. 401) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 89). — Gelbe oder bräunliche Tafeln (aus Eisessig unter Zusatz von etwas Salpetersäure). Färbt sich von 150° an dunkel; F: ca. 195° (Zers.). Ziemlich

leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Alkohol 4-Oxy-naphthsultam. Liefert beim Schütteln mit einer Lösung von Chlor in Eisessig Dichlornaphthsultamchinon (s. u.) und Naphthsultamchinondichlorid (S. 285); beim Sättigen einer Lösung in Eisessig mit Chlor entsteht Dichlornaphthsultamchinondichlorid (S. 285). Zersetzt sich bei der Einw. von verd. Natronlauge. Gibt mit Anilin in heißem Alkohol Anilinonaphthsultamchinon (Syst. No. 4383). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, allmählich in Grün übergehender Farbe; die Lösung scheidet bei Zusatz von Wasser schmutzigviolette Flocken aus.

**Anhydro-[3-chlor-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)]**, „Chlornaphthsultamchinon" $C_{10}H_4O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-naphthsultam mit Salpetersäure (D: 1,32) auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **412**, 95). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 217—218°. Leicht löslich in heißem Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig 2-Chlor-4-oxy-naphthsultam. Liefert beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig Chloranilinonaphthsultamchinon (Syst. No. 4383).

$O_2S$—N · Cl · O

**Anhydro-[2.3-dichlor-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)]**, „Dichlornaphthsultamchinon" $C_{10}H_3O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4-Trichlor-naphthsultam mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 97). Durch Reduktion von Dichlornaphthsultamchinondichlorid mit Zinnchlorür und Oxydation des entstandenen 2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultams mit Salpetersäure (Z., *A.* **412**, 97, 99, 104). Neben Naphthsultamchinondichlorid (S. 285) beim Schütteln von Naphthsultamchinon mit einer Lösung von Chlor in Eisessig (Z., *A.* **412**, 90). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 216—217° (unter schwacher Braunfärbung). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in siedendem Eisessig 2.3-Dichlor-4-oxy-naphthsultam. Beim Chlorieren in Eisessig erhält man Dichlornaphthsultamchinondichlorid (S. 285). Liefert beim Verreiben mit 2n-Natronlauge Chloroxynaphthsultamchinon (S. 356). Gibt mit Anilin in Eisessig Chloranilinonaphthsultamchinon (Syst. No. 4383). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol erhält man 2-Chlor-[chinoxalino-2′.3′:3.4-naphthsultam] (Syst. No. 4671).

$O_2S$—N · Cl · Cl · O

## 2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_7O_2N$.

1. ***3-Oxo-[naphtho-1′.2′:4.5-isoxazolin], [Naphtho-1′.2′:4.5-isoxazolon]*** $C_{11}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO · NH · O

**[Naphtho-1′.2′:4.5-isothiazolon]-1-dioxyd, [Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(2)]-imid, α-Naphthoesäure-sulfinid, 4.5-Benzo-saccharin** $C_{11}H_7O_3NS = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH$. *B.* Aus 4.5-Benzo-saccharin-imid (s. u.) beim Kochen mit verd. Natronlauge (KALCHER, *A.* **414**, 246). — Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmeckt bitter. F: 244°. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**4.5-Benzo-saccharin-imid** $C_{11}H_8O_2N_2S = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{SO_2}>NH$. Zur Konstitution vgl. KAUFMANN, ZOBEL, *B.* **55** [1922], 1501. — *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine heiße Lösung von 1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(2) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 105) in Benzol (KALCHER, *A.* **414**, 245). — Krystalle (aus Pyridin). Zersetzt sich zwischen 300° und 340° (KAL.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (KAL.). — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 4.5-Benzo-saccharin (KAL.).

**2-Methyl-4.5-benzo-saccharin** $C_{12}H_9O_3NS = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4.5-Benzo-saccharins und Dimethylsulfat in warmem Wasser (KALCHER, *A.* **414**, 248). — Blättchen (aus Alkohol). F: 220—221°. — Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge nur langsam verseift.

2. ***2-Oxo-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolin], [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]*** bezw. ***2-Oxy-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazol]*** $C_{11}H_7O_2N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 1-Amino-naphthol-(2) und Phosgen in Pyridin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 258). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 206°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. — Wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in 1-Amino-naphthol-(2) und Kohlendioxyd gespalten.

I. NH · O · CO   II. N · O · C·OH

Gibt mit Chlor in kaltem Chloroform das gelbliche β-, in kaltem Eisessig das bläuliche α-{x-Chlor-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]} (s. u.), in heißem Eisessig je nach der Reaktionsdauer eine Verbindung $C_{13}H_5O_3NCl_4$ (s. u.) oder 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht ein x.x-Dichlor-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 250° N-Phenyl-N′-[2-oxy-naphthyl-(1)]-harnstoff (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 275).

Verbindung $C_{13}H_5O_3NCl_4$. *B.* Bei nicht zu langer Einw. von Chlor auf eine heiße Lösung von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] in Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 261). — Gelbliche Krystalle. F: 75°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge ca. 3 Atome Chlor ab.

**3-Methyl-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_6<^{N(CH_3)}_{O}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 258). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol.

**3-Äthyl-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{13}H_{11}O_2N = C_{10}H_6<^{N(C_2H_5)}_{O}>CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 259). — Nadeln. F: 141°.

**3-Acetyl-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{13}H_9O_3N = C_{10}H_6<^{N(CO\cdot CH_3)}_{O}>CO$. *B.* Beim Kochen von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 259). — Rötliche Nadeln. F: 121°.

**3-Benzoyl-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{18}H_{11}O_3N = C_{10}H_6<^{N(CO\cdot C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Aus [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] und Benzoylchlorid in Pyridin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256°.

**3-Nitroso-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{11}H_6O_3N_2 = C_{10}H_6<^{N(NO)}_{O}>CO$. *B.* Aus [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] und Natriumnitrit in kaltem Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 263). — Gelblichbraun. Zersetzt sich von 170° an und schmilzt bei 194°.

**α-{x-Chlor-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]}** („α-Chlorcarbonylaminonaphthol") $C_{11}H_6O_2NCl = C_{10}H_5Cl<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Chlorierung von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] in kaltem Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 260). — Bläuliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 310°.

**β-{x-Chlor-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]}** („β-Chlorcarbonylaminonaphthol") $C_{11}H_6O_2NCl = C_{10}H_5Cl<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Chlorierung von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] in kaltem Chloroform (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 261). — Gelbliche, sehr hoch schmelzende Krystalle.

**x.x-Dichlor-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{11}H_5O_2NCl_2 = C_{10}H_4Cl_2<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] mit Phosphorpentachlorid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 261). — Rötlich. Schmilzt sehr hoch.

**x-Brom-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{11}H_6O_2NBr = C_{10}H_5Br<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] und 2 Atomen Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 262). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 250° an. Fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

**x.x-Dibrom-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{11}H_5O_2NBr_2 = C_{10}H_4Br_2<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] und überschüssigem Brom in heißem Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 262). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

**x-Nitro-[naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon]** $C_{11}H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_5<^{NH}_{O}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [Naphtho-1′.2′:4.5-oxazolon] durch Einw. von konz. Salpetersäure oder von Stickoxyden in heißem Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 263). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 270° an, schmilzt oberhalb 300°.

### 3. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$.

1. *5-Oxo-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-(1.4-oxazin)], Lactam der [2-Amino-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure* $C_{12}H_9O_2N$, Formel I.

**5-Oxo-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-(1.4-thiazin)], Lactam der [2-Amino-naphthyl-(1)-mercapto]-essigsäure** $C_{12}H_9ONS$, Formel II. *B.* Aus dem Kaliumsalz der [2-Amino-naphthyl-(1)-mercapto]-essigsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 269) beim Ansäuern der wäßr. Lösung in der Wärme (FRIEDLAENDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 17). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 210°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, ziemlich leicht in anderen Lösungsmitteln.

2. *5-Oxo-dihydro-[naphtho-2'.1':2.3-(1.4-oxazin)], Lactam der [1-Amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, „β-Naphthomorpholon“* $C_{12}H_9O_2N$, Formel III *(S. 216)*. *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf 1-Chloracetamino-naphthol-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 274) (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 460).

**5-Oxo-dihydro-[naphtho-2'.1':2.3-(1.4-thiazin)], Lactam der [1-Amino-naphthyl-(2)-mercapto]-essigsäure** $C_{12}H_9ONS$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf das Kaliumsalz der [1-Amino-naphthyl-(2)-mercapto]-essigsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 275) (FRIEDLAENDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 12). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, leichter in Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 130° das Kaliumsalz der [1-Amino-naphthyl-(2)-mercapto]-essigsäure.

### 4. 5-Oxo-3-methyl-4-cinnamal-isoxazolin, 3-Methyl-4-cinnamal-isoxazolon-(5) $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$—$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ *(S. 217)*.

Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Benzaldehyd unter Luftzutritt 3-Methyl-5-styryl-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid (S. 381) (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 50).

## 9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

**1. 2'-Oxo-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], [Cumarino-6'.5':2.3-pyridin], Lacton der β-[6-Oxy-chinolyl-(5)]-acrylsäure** („Pseudoisonaphthoxazon“) $C_{12}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-cumarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 160—170° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 536). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in verd. Mineralsäuren mit schwach blauer Fluorescenz. Löst sich in siedender verdünnter Natronlauge mit tiefgelber Farbe und wird aus der Lösung durch verd. Schwefelsäure langsam wieder ausgeschieden. — Gibt beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure „Tetrahydropseudoisonaphthoxazon“ (S. 286). — $2C_{12}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelblichbraune Nadeln. — **Pikrat.** Gelbes Krystallpulver. F: 212°. — Weitere Salze: D., G.

**[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxymethylat** $C_{13}H_{11}O_3N = C_{12}H_7O_2N(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{13}H_{10}O_2N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von [Cumarino-6'.5':2.3-pyridin] mit Methyljodid und etwas absol. Alkohol im Rohr auf 140° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 538). Scharlachrote Tafeln (aus Wasser). F: 246°. Löslich in Wasser mit gelblicher Farbe, in warmem Xylol mit dunkelroter Farbe und violetter Fluorescenz, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxyäthylat** $C_{14}H_{13}O_3N = C_{12}H_7O_2N(C_2H_5)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{14}H_{12}O_2N\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 538). Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 206°. Die Lösung in Xylol ist rötlichviolett und fluoresciert rot.

[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxybutylat $C_{16}H_{17}O_3N = C_{12}H_7O_2N[(CH_2)_3 \cdot CH_3] \cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{16}O_2N \cdot I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 538). Dunkelgelbes Pulver. F: 209° (Zers.).

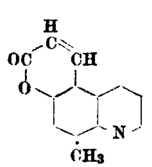
[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxyisoamylat $C_{17}H_{19}O_3N = C_{12}H_7O_2N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{18}O_2N \cdot I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 538). F: 210° (Zers.).

[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxyallylat $C_{15}H_{13}O_3N = C_{12}H_7O_2N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. — Bromid $C_{15}H_{12}O_2N \cdot Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 538). Nadeln. F: 320° (Zers.).

[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxybenzylat $C_{19}H_{15}O_3N = C_{12}H_7O_2N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Chlorid $C_{19}H_{14}O_2N \cdot Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 538). Grüne Nadeln (aus Wasser). F: 265°.

[Cumarino-6'.5':2.3-pyridin]-hydroxyphenacylat $C_{20}H_{15}O_4N = C_{12}H_7O_2N(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Bromid $C_{20}H_{14}O_3N \cdot Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 538). Gelbliches Krystallpulver. F: 350° (Zers.).

**2. 2'-Oxo-8-methyl-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], 7'-Methyl-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin]** $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-7-methyl-cumarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 160—170° (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 539). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. — Pikrat. Nadeln. F: 209°. — Weitere Salze: D., G.



### 3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. ***Anhydro-[α-oxy-diphenylessigsäure-hydroxylamid], Anhydro-benzilhydroxamsäure*** $C_{14}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C{<}{}^{CO}_{O}{>}NH$.

Anhydro-[N-phenyl-benzilhydroxamsäure] $C_{20}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C{<}{}^{CO}_{O}{>}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Nitrosobenzol und 1 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther (Staudinger, Jelagin, *B.* 44, 371). Bei der Einw. von Diphenylchloressigsäurechlorid auf Phenylhydroxylamin in Äther (St., J., *B.* 44, 373). — Krystalle (aus Methanol). F: 72,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Methanol und Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen mit absol. Äther auf 170° im Rohr in Benzophenon und Phenylisocyanat. Gibt bei Einw. von Chlorwasserstoff in Äther N-Diphenylchloracetyl-N-phenyl-hydroxylamin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 5). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° erhält man Benzophenon und N.N'-Diphenyl-harnstoff.

2. ***4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 219)*. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin (S. 294) mit Aluminiumamalgam und verd. Alkohol (Titherley, *Soc.* 97, 207). — Gibt beim Chlorieren in siedendem Chloroform hauptsächlich 5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)], in Benzotrichlorid bei 110° hauptsächlich 5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)] T., Hughes, *Soc.* 97, 1372). Liefert mit Brom in Chloroform 5'-Brom-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)], 5-Brom-salicylsäure-amid und Benzaldehyd (H., T., *Soc.* 99, 25).

**5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)]** $C_{14}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-salicylsäure-amid und Benzaldehyd mit etwas alkoh. Salzsäure auf 60—70° (Titherley, Hughes, *Soc.* 97, 1375). Aus 5-Chlor-salicylsäure-benzalamid beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Lösungsmitteln (T., H., *Soc.* 97, 1376). Beim Chlorieren von 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin in siedendem Chloroform (T., H., *Soc.* 97, 1374). Durch Reduktion von 5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)] mit Zinkstaub und Eisessig (T., H., *Soc.* 97, 1378). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aceton. — Geht beim Schütteln der Pyridin-Lösung mit verd. Natronlauge in 5-Chlor-salicylsäure-benzalamid über. Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 5-Chlor-salicylsäure-amid und Benzaldehyd.

**5'-Brom-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)]** $C_{14}H_{10}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-salicylsäure-amid und Benzaldehyd mit alkoh. Salzsäure auf 100° (Hughes, Titherley, *Soc.* 99, 26). Aus 5-Brom-salicylsäure-benzalamid

beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Lösungsmitteln (H., T., *Soc.* **99**, 26). Beim Behandeln von 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin mit Brom in Chloroform (H., T., *Soc.* **99**, 25). — Nadeln (aus Benzol). F: 223°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Geht beim Schütteln der Pyridin-Lösung mit 10%iger Natronlauge in 5-Brom-salicylsäure-benzalamid über. Wird durch siedende Natronlauge leicht unter Bildung von Benzaldehyd gespalten.

3. ***6-Oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\NH\text{—}CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$

**3-Acetyl-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalanthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 162). — Prismen (aus Methanol). F: 108°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[2-chlor-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_3NCl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4Cl\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Chlor-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 604). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3-chlor-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_3NCl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4Cl\end{matrix}\right.$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 604). — Krystalle (aus Methanol). F: 171°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-chlor-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_3NCl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4Cl\end{matrix}\right.$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 605). — Krystalle (aus Benzol). F: 187°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[2-nitro-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 283). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 167,5°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3-nitro-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 163). — Krystalle (aus Xylol). F: 192°. Löslich in heißem Xylol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-nitro-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}O\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 163). — Nadeln. F: 199°. Löslich in heißem Xylol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**2-Azido-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot O\\NH\cdot C(N_3)\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln von 2-Hydrazino-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (Syst. No. 4392) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Kälte (HELLER, *B.* **48**, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Benzoylanthranilsäure.

4. ***2-Benzoyl-benzoxazolin*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

**2-Benzoyl-benzthiazolin-1-dioxyd** („Sulfurylindoxylphenylketon") $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\SO_2\end{matrix}\right>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) mit Benzoylchlorid und warmem Wasser unter allmählichem Zusatz von Natronlauge (CLAASZ, *B.* **49**, 1413). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Leicht löslich in verd. Natronlauge; wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt.

5. ***2'-Oxo-8.4'-dimethyl-[(1.2-pyrano)-5'.6':5.6-chinolin], 4'.7'-Dimethyl-[cumarino-6'.5':2.3-pyridin]*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-4.7-dimethyl-cumarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 160—170° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 539). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238°. — Ferrocyanid. Rote Prismen. Zersetzt sich oberhalb 300°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 197°.

H; OC; C·CH₃; O; N; CH₃

Hydroxymethylat $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_{12}H_5O_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N\cdot I$. Dunkelbraune Nadeln (aus Wasser). F: 195° (DEY, GOSWAMI, *Soc.* **115**, 540).

## 4. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_2N$.

1. ***5-Oxo-3.3-diphenyl-isoxazolidin, 3.3-Diphenyl-isoxazolidon-(5)*** $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C—C(C_6H_5)_2 \\ OC\cdot O\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Bei 240-stdg. Kochen von β-Phenyl-zimtsäuremethylester (Ergw. Bd. IX, S. 297) mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (POSNER, *A.* **389**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199—199,5°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung und in verd. Säuren.

2. ***2-Oxo-4.5-diphenyl-oxazolidin, 4.5-Diphenyl-oxazolidon-(2)*** $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—NH \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**3.4.5-Triphenyl-oxazolidon-(2)** $C_{21}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-Anilino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 285) und Phosgen in Toluol (CROWTHER, McCOMBIE, *Soc.* **103**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Isoamylalkohol und Toluol, unlöslich in Petroläther.

**3-m-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolidon-(2)** $C_{22}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-m-Toluidino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan und Phosgen in Toluol (CROWTHER, McCOMBIE, *Soc.* **103**, 30). — Krystalle (aus Methanol oder Isoamylalkohol). F: 189°.

**3-p-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolidon-(2)** $C_{22}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-p-Toluidino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan und Phosgen in Toluol (CROWTHER, McCOMBIE, *Soc.* **103**, 30). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 209°.

**3-β-Naphthyl-4.5-diphenyl-oxazolidon-(2)** $C_{25}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N\cdot C_{10}H_7 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-[Naphthyl-(2)-amino]-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan und Phosgen in heißem Toluol (CROWTHER, McCOMBIE, *Soc.* **103**, 31). — Nadeln (aus Methanol oder Isoamylalkohol). F: 231°.

3. ***6-Oxo-2-o-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO; O; NH; CH·C₆H₄·CH₃

**3-Acetyl-6-oxo-2-o-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO———O \\ N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Methyl-benzal]-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 535) mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 583). — Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther.

4. ***6-Oxo-2-m-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO; O; NH; CH·C₆H₄·CH₃

**3-Acetyl-6-oxo-2-m-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO———O \\ N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Methyl-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf 130—140° (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 605). — Krystalle (aus Benzol). F: 145°.

5. ***6-Oxo-2-p-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\langle CO \cdot O \rangle$, $NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

**3-Acetyl-6-oxo-2-p-tolyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \text{——} O \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 605). — Krystalle (aus Methanol). F: 121°.

6. ***2.3.4-Trimethyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin***, 2.3.4-Trimethyl-pyrrolenphthalid $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \text{==} C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C:N \cdot C:C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} > CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242. — *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 271; F., HAHN, *H.* **84**, 256). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 205° (F., K.). — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 579) (F., K.; F., H.).

## 5. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_2N$.

1. ***2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin.*** 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolenphthalid, Kryptopyrrolenphthalid $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot C \text{==} C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C:N \cdot C:C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} > CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242. — *B.* Beim Erhitzen von Kryptopyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 47) mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 269). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (F., K.). — Gibt beim Behandeln mit Natronlauge 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 579) (F., K.).

2. ***2.3-Dimethyl-4-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin***, 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolenphthalid, Hämopyrrolenphthalid $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \text{==} C \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot C:N \cdot C:C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} > CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242. — *B.* Beim Erhitzen von Hämopyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 46) mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° (H. FISCHER, KROLLPFEIFER, *H.* **82**, 271). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 140° (F., K.).

## 6. 4-Oxo-2.5-dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidin, 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidon-(4) $C_{17}H_{17}O_2N = \begin{matrix} OC \text{——} NH \\ (C_6H_5)(CH_3)C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

*B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Acetophenoncyanhydrin (Ergw. Bd. X, S. 114) mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 290). Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches von Atrolactinsäureamid (Ergw. Bd. X, S. 114), Acetophenon und konz. Salzsäure (ST., R., *A.* **380**, 293). — Nadeln (aus Methanol). F: 219° bis 220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure Atropasäure und Acetophenon.

**2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidon-(4)-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{24}H_{22}O_3N_2 = \begin{matrix} OC \text{——} N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)(CH_3)C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidon-(4) und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 293). — Krystalle (aus Methanol). F: 133—134°.

# 10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

## 1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_2N$.

1. ***6-Oxo-3-phenyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[benzophenonoxim-carbonsäure-(2)]*** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 221*). Krystalle (aus Alkohol). F: 161—163° (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 3-Phenyl-phthalimidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 314).

$C_6H_4\langle C(C_6H_5){=}N \,/\, CO \cdot O \rangle$

2. ***4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-phenylester mit N-Phenyl-benzamidin auf 110° (TITHERLEY, *Soc.* **97**, 205). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf O-Benzoyl-salicylamid in Xylol bei 145—155° oder auf N-Benzoyl-salicylamid in Anisol oder Äthylenbromid bei 130° unter Abdestillieren des entstandenen Wassers (T., *Soc.* **97**, 208, 209). — Blättchen (aus Petroläther). F: 106—107° (T.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol, Methanol und Essigester, schwerer in Alkohol, Äther und Pyridin; löslich in 70 Tln. Benzin (Kp: 90—120°) (T.). — Geht beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge oder verd. Säuren, teilweise auch beim Kochen mit Wasser, in N-Benzoyl-salicylamid über (T.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und verd. Alkohol 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin (T.). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform eine gelbe, krystallinische Verbindung $C_{14}H_9ONCl_2 + POCl_3$(?) (T.; vgl. a. T., HICKS, *Soc.* **95**, 916). Liefert mit alkoh. Ammoniak N-Salicoyl-benzamidin, mit Methylamin in verd. Alkohol N-Methyl-N'-salicoyl-benzamidin; reagiert analog mit Äthylamin, Anilin und Diphenylamin (T.; T., HUGHES, *Soc.* **99**, 1499, 1501, 1502). Bei der Einw. von Diäthylamin in Benzol entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot NH}_{O—C(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2}$, die leicht in N.N-Diäthyl-N'-salicoyl-benzamidin (Ergw. Bd. X, S. 44) übergeht (T., HU., *Soc.* **99**, 1496, 1503). Gibt mit Benzamidin in Alkohol 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (S. 33) (T., HU., *Soc.* **99**, 1510).

**5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)]** $C_{14}H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-salicylsäure-phenylester mit N-Phenyl-benzamidin auf 110° (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **97**, 1378). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine auf 150° erhitzte Lösung von O-Benzoyl-5-chlor-salicylamid in Anisol unter Abdestillieren des entstandenen Wassers (T., H., *Soc.* **97**, 1379). Aus 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin (S. 290) beim Chlorieren in Benzotrichlorid bei 110° (T., H., *Soc.* **97**, 1376). — Nadeln (aus Aceton). F: 215° (T., H.). Leicht löslich in heißem Benzol und Aceton, ziemlich schwer in heißem Alkohol (T., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 5'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)] (T., H.). Wird beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure unter Bildung von N-Benzoyl-5-chlor-salicylamid, beim Erwärmen der Suspension in Pyridin mit sehr verd. Natronlauge unter Bildung von 5-Chlor-salicylsäure-amid und Benzoesäure gespalten (T., H.). Liefert mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad bei kurzer Einw. N-[5-Chlor-salicoyl]-benzamidin, bei längerer Einw. 2.4-Diphenyl-6-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (S. 33), das auch bei der Einw. von Benzamidin in Alkohol erhalten wird (H., T., *Soc.* **101**, 221).

**5'-Brom-4-oxo-2-phenyl-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)]** $C_{14}H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine auf 150° erhitzte Lösung von O-Benzoyl-5-brom-salicylamid in Anisol unter Abdestillieren des entstandenen Wassers (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 27). Aus 5'-Brom-4-oxo-2-phenyl-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-(1.3-oxazin)] beim Behandeln mit Chlor in Benzotrichlorid bei 110° (H., T.). — Nadeln (aus Benzol). F: 208°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol. — Geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren in N-Benzoyl-5-brom-salicylamid über.

3. ***6-Oxo-2-phenyl-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[N-benzoyl-anthranilsäure], „Benzoylanthranil“*** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 221*). *B.* Aus Anthranilsäure und N-Phenyl-benzimidchlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 202) in Äther (MUMM, HESSE, *B.* **43**, 2509, 2510). Beim Schütteln einer Lösung von N-[2-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid oder des entsprechenden 3- oder 4-Nitro-Derivats in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium (M., H., VOLQUARTZ, *B.* **48**, 390). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 124,5° (korr.) (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Gibt beim Kochen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak Bis-[2-benzamino-benzoyl]-amin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 541) (B., G., A., *Am. Soc.* **33**, 961). Liefert mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol 2-Hydrazino-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (Syst. No. 4392) (HELLER, *B.* **48**, 1190). Beim Erhitzen mit p-Phenetidin entsteht eine bei 213° (korr.) schmelzende Verbindung (B., G., A., *Am. Soc.* **33**, 961).

**Anhydro-[N-(3-nitro-benzoyl)-anthranilsäure], m-Nitro-benzoylanthranil** $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Beim Kochen von N-[3-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 167—168° (korr.). — Wird durch heiße verdünnte Salzsäure hydrolysiert.

**Anhydro-[N-(4-nitro-benzoyl)-anthranilsäure]**, p-Nitro-benzoylanthranil $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Gelbliche Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 207° (korr.). — Wird durch heiße verdünnte Salzsäure hydrolysiert.

4. ***3-Benzoyl-α.β-benzisoxazol, 3-Benzoyl-indoxazen*** $C_{14}H_9O_2N$, Formel I.

I. [Benzolring anelliert an Isoxazolring: $C\cdot CO\cdot C_6H_5$, N, O] II. [dasselbe mit $O_2N\cdot$ am Benzolring]

**6-Nitro-3-benzoyl-indoxazen** $C_{14}H_8O_4N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von ω-Oximino-ω-[2.4-dinitro-phenyl]-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 396) mit Natriumäthylat-Lösung (BORSCHE, *A.* **390**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge und etwas Alkohol Benzoesäure und 4-Nitro-salicylsäurenitril.

## 2. 2-Oxo-4.5-diphenyl-oxazolin, 4.5-Diphenyl-oxazolon-(2) $C_{15}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2)** $C_{21}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus ms-Carbäthoxyanilino-desoxybenzoin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 398) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 210—220° im Rohr oder besser beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1994). In geringer Menge beim Behandeln von ms-Anilino-desoxybenzoin mit Phosgen in Toluol (McC., P., *Soc.* **101**, 1995). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit hochprozentigem Natriumamalgam Dibenzyl.

**3-o-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2)** $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ms-[Carbäthoxy-o-toluidino]-desoxybenzoin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 398) mit alkoh. Kalilauge (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1996). — Prismen (aus Alkohol). F: 149°.

**3-m-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2)** $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

**3-p-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolon-(2)** $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°.

**4.5-Diphenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** bezw. **2-p-Toluidino-4.5-diphenyl-thiazol** $C_{22}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ms-Brom-desoxybenzoin mit p-Tolyl-thioharnstoff bei Gegenwart von Pyridin in Alkohol (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 63). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$.

1. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-oxazolin, 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5)*** bezw. ***5-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-oxazol*** $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\text{——}N \\ HO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 224)*. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Ligroin und Petroläther (MOHR, STROSCHEIN, *J. pr.* [2] **82**, 323).

2. ***2-Oxo-4-phenyl-5-benzyl-oxazolin, 4-Phenyl-5-benzyl-oxazolon-(2)***

$C_{16}H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** bezw. **2-p-Toluidino-4-phenyl-5-benzyl-thiazol** $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid (S. 280) mit Benzylchlorid auf 175° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 48). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 174°. — Gibt mit Acetanhydrid 2-[Acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-5-benzyl-thiazol (Syst. No. 4346). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 250° entstehen geringe Mengen p-Tolylsenföl. — Chloroplatinat. Orangefarbene Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 203° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Eisessig). F: 151°.

**3-Methyl-4-phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid** $C_{24}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 51). — Prismen (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° 3-Methyl-4-phenyl-5-benzyl-thiazolthion-(2) (s. u.). — Hydrojodid. Nadeln. F: ca. 250° (Zers.).

**3-Methyl-4-phenyl-5-benzyl-thiazolthion-(2)** $C_{17}H_{15}NS_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 51). — Blättchen (aus Alkohol). F: 116°.

## 11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_7O_2N$.

1. ***3.4(CO)-Benzoylen-β.γ-benzisoxazol, 3.4(CO)-Benzoylen-anthranil*** („Anthrachinonanthranil") $C_{14}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Azido-anthrachinon beim Kochen mit Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1635) oder mit Xylol (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2119; vgl. G., ROLFES, *A.* **425** [1921], 136). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 300° (SCH.). Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Eisessig (SCH.). — Geht beim Erhitzen auf 200° in 1.1'-Azo-anthrachinon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 284) über (G., E.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (SCH.).

**5-Chlor-3.4(CO)-benzoylen-anthranil** $C_{14}H_6O_2NCl$, Formel I. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen mit Natriumazid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1637). — Gelbe Nadeln. F: 212°.

**7-Brom-3.4(CO)-benzoylen-anthranil** $C_{14}H_6O_2NBr$, Formel II. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-anthrachinon durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen mit Natriumazid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1637). — Gelbe Nadeln. F: 242°.

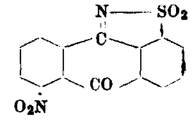
2. ***3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisoxazol, 3.4(CO)-Benzoylen-indoxazen, Anhydro-[1-oxy-anthrachinon-oxim-(9)]*** („Anthronisoxazol") $C_{14}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Chlor-anthrachinon-monoxim beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit Hydroxylamin-hydrochlorid und absol. Alkohol im Rohr auf 180° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3255). — Fast farblose Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 298,5°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, in Äther und Chloroform, leichter in heißem Eisessig und Chlorbenzol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien; löst sich unverändert in konz. Salpetersäure.

**Anhydro-[5-chlor-1-oxy-anthrachinon-oxim-(9)]** („5-Chlor-10-anthron-1.9-isoxazol") $C_{14}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthrachinon mit Hydroxylaminhydrochlorid und absol. Alkohol im Rohr auf 185° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3253, 3257). — Nadeln (aus Eisessig). F: 229°.

**3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisothiazol, Anhydro-[1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („Anthrathiazol", „Anthrachinon-thiazol") $C_{14}H_7ONS$, s. nebenstehende Formel (*S. 224*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Rhodan-anthrachinon mit wäßr. Ammoniak (D: 0,9) auf 130° (GATTERMANN, *A.* **393**, 123, 192). Beim Kochen von Anthrachinonyl-(1)-schwefelamid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 657) mit Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2177). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 221° (G.; F., SCH.). Gibt mit Bromwasserstoff-Eisessig ein rotes, leicht hydrolysierbares Hydrobromid (F., SCH.).

**3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisothiazol-1-dioxyd, Sultam der Anthrachinon-imid-(9)-sulfonsäure-(1), Anhydro-[anthrachinon-sulfamid-(1)]** $C_{14}H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid in Nitrobenzol mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 550). — Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). F: 321° (korr.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Eisessig; leicht löslich in warmem Pyridin und Anilin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

**Anhydro-[8-nitro-anthrachinon-sulfamid-(1)]** $C_{14}H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid in Nitrobenzol mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 557). — F: 314° (korr.). Sehr schwer löslich in Toluol, schwer in Eisessig, leicht in Anilin, Pyridin und Nitrobenzol.



**Anhydro-[5-nitro-anthrachinon-sulfamid-(1)]** $C_{14}H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid in Nitrobenzol mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 557). — Bräunliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 425°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, leicht löslich in warmem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen mit hellgelber Farbe. Gibt eine dunkelgrüne Hydrosulfit-Küpe, die die Faser rötlich anfärbt.

**3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisoselenazol** („Anthrachinoniso-selenazol") $C_{14}H_7ONSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinonyl-(1)-selenocyanid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 658) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Autoklaven auf 120—160° (BAYER & Co., D. R. P. 264139; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 1129). — Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 203°.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_9O_2N$.

1. ***7-Methyl-3.4(CO)-benzoylen-α.β-benzisoxazol, 7-Methyl-3.4(CO)-benzoylen-indoxazen, Anhydro-[1-oxy-2-methyl-anthrachinon-oxim-(9)]*** $C_{15}H_9O_2N$, Formel I.

**7-Methyl-3.4(CO)-benzoylen-α.β-benzisothiazol, Anhydro-[1-mercapto-2-methyl-anthrachinon-oxim-(9)]** („Methylanthrathiazol") $C_{15}H_9ONS$, Formel II. *B.* Aus 1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 130° (GATTERMANN, *A.* **393**, 192) oder mit verd. Ammoniak, Natriumsulfid und Schwefel im Rohr auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (G.). Schwer löslich in Alkohol mit gelblicher Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz (B. & Co.).

2. ***1'-Oxo-2-methyl-[perinaphthindeno-2'.3':4.5-oxazol]*** [1]***, 2-Methyl-4(CO).5-[naphthoylen-(1.8)]-oxazol*** $C_{15}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Amino-3-oxy-1-oxo-perinaphthinden (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 491) mit überschüssigem Acetanhydrid (ERRERA, *G.* **44** II, 22). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin); F: 185—186° (korr.). Rötlichgelbe, wahrscheinlich benzolhaltige, an der Luft verwitternde Tafeln oder Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit schwacher grüner Fluorescenz, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

## 3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-4-benzal-isoxazolin, 3-Phenyl-4-benzal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 225).* F: 190—191° (BETTI, *G.* **45** I, 365). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von etwas Benzaldehyd unter Luftzutritt 3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid (B.). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol Benzaldehyd-phenylhydrazon und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (A. MEYER, *Bl.* [4] **13**, 1106). — $C_{16}H_{11}O_2N + SnCl_4$. Schwefelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei ca. 200° (A. MEYER, *C. r.* **156**, 716; *A. ch.* [9] **1**, 277). Unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser allmählich zersetzt.

**3-Phenyl-4-[2-nitro-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 2-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von etwas Salzsäure in Eisessig (A. MEYER, *C. r.* **155**, 841, 842; *A. ch.* [9] **1**, 261). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

**3-Phenyl-4-[3-nitro-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. MEYER, *C. r.* **155**, 841, 842; *A. ch.* [9] **1**, 262). — Dunkelgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 138—139°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**3-Phenyl-4-[4-nitro-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **155**, 841, 842; *A. ch.* [9] **1**, 262). — Hellgelbe Nadeln. F: 179—180° (Zers.). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

2. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-oxazolin, 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 225).* Gibt mit Hydrazinhydrat in warmem Alkohol 2-Hydrazino-2-phenyl-4-benzal-oxazolidon-(5) (Syst. No. 4392) (HELLER, LAUTH, *B.* **52**, 2300). — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: 124—125°.

**2-Phenyl-4-[2-chlor-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_2NCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 61). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2-Chlor-phenylessigsäure.

---

[1]) Bezifferung der von „Perinaphthinden" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 284 Anm.

**2-Phenyl-4-[3-chlor-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_2NCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-benzaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FLATOW, *H.* **64**, 382). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen. — Gibt beim Erwärmen mit 6%iger Natronlauge und nachfolgender Reduktion mit der berechneten Menge Natriumamalgam N-Benzoyl-$\beta$-[3-chlor-phenyl]-alanin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 608). Beim Kochen mit 30%iger Natronlauge entsteht 3-Chlor-phenylbrenztraubensäure (Ergw. Bd. X, S. 326).

**2-Phenyl-4-[4-chlor-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_2NCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 101). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol + Alkohol). F: 195° (unkorr.) (F., M.). Leicht löslich in warmem Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in warmem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und kaltem Benzol (F., M.). — Gibt bei kurzem Erhitzen mit 5%iger Kalilauge $\alpha$-Benzamino-$\beta$-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure (Ergw. Bd. X, S. 326) (F., M.). Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 4-Chlor-phenylessigsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 60).

**2-Phenyl-4-[3-brom-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{16}H_{10}O_2NBr = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-benzaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 61). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 3-Brom-phenylessigsäure.

## 4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. ***3-Phenyl-5-phenacyl-isoxazol*** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1'-Oxy-2'-oxo-3.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-3'.4':4.5-isoxazol] (Syst. No. 4555) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (SCHÖTTLE, *B.* **45**, 2345; Ж. **47**, 668; *C.* **1916** I, 930). — Krystalle (aus Ligroin). F: 90°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. Sehr schwer löslich in wäßr. Kalilauge. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Kalilauge in Aceton 3-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(5) und Benzoesäure. Liefert mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol 1.3-Diphenyl-5-phenacyl-pyrazol (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 281).

**Oxim** $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-phenacyl-isoxazol mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (SCHÖTTLE, *B.* **45**, 2345; Ж. **47**, 669; *C.* **1916** I, 930). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in warmem Äther, Chloroform und Alkohol.

2. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[4-methyl-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[4-methyl-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und p-Toluylaldehyd in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **155**, 841; *A. ch.* [9] **1**, 260). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leichter in Aceton und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

3. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[4-methyl-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[4-methyl-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 149; D., *J. biol. Chem.* **9**, 154). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 141—142° (W., D.; D.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, unlöslich in kaltem Wasser (D.). — Gibt beim Auflösen in heißer 5%iger Natronlauge $\alpha$-Benzamino-4-methyl-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 335) (D.), beim Kochen mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge Benzoesäure und p-Tolyl-brenztraubensäure (W., D.).

5. **5-Oxo-3-phenyl-4-[4-isopropyl-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[4-isopropyl-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C$—$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und Cuminaldehyd in siedendem Alkohol (A. Meyer, *C. r.* 155, 841; *A. ch.* [9] 1, 260). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 147—148°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, leicht in Chloroform und Essigester. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

## 12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_2N$.

1. *1.2-Benzo-phenoxazon-(7)* $C_{16}H_9O_2N$, Formel I.

**1.2-Benzo-phenoxazon-(7)-anil, N-Phenyl-1.2-benzo-phenoxazim-(7)** $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel II, s. Syst. No. 4347.

I. [Strukturformel: N, O, :O]  II. [Strukturformel: N, O, :N·$C_6H_5$]

2. ***2''-Oxo-[(benzo-1'.2':7.8)-(1.2-pyrano-5''.6'':5.6)-chinolin], [(Benzo-1'.2':7.8)-(pyridino-3''.2'':5.6)-cumarin]*** („Pseudobenzoisonaphthoxazon") $C_{16}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-7.8-benzo-cumarin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 193) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 540). — Gelbliche Nadeln. F: 243°.

[Formel: H, C, OC, CH, O, N]

2. **2''-Oxo-4''-methyl-[(benzo-1'.2':7.8)-(1.2-pyrano-5''.6'':5.6)-chinolin], 4-Methyl-[(benzo-1'.2':7.8)-(pyridino-3''.2'':5.6)-cumarin]** $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-4-methyl-7.8-benzo-cumarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (Dey, Goswami, *Soc.* 115, 540). — Gelbliche Nadeln. F: 234°.

[Formel: H, C, OC, C·$CH_3$, O, N]

## 13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

### Oxo-Verbindung $C_{18}H_{11}O_2N$, Formel III.

**„Thiodiphenochinonanil"** $C_{18}H_{11}ONS$, Formel IV, s. S. 255.

III. [Strukturformel: N, O, :$C_6H_4$:O]  IV. [Strukturformel: N, S, :$C_6H_4$:O]

## 14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{13}O_2N$.

1. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[α-naphthyl-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[α-naphthyl-methylen]-oxazolon-(5)*** $C_{20}H_{13}O_2N$ = $C_{10}H_7 \cdot CH:C$—N / $OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (Kikkoji, *Bio. Z.* 35, 67; Mauthner, *J. pr.* [2] 95, 56). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (M.), 168—169° (unkorr.) (K.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff (K.) und Benzol sowie in warmem Alkohol, siedendem Äther und Ligroin (M.). — Liefert beim Kochen mit 5%iger Kalilauge

α-Benzimino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure (Ergw. Bd. X, S. 351) (K.), beim Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd α-Naphthylessigsäure (M.).

2. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[β-naphthyl-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[β-naphthyl-methylen]-oxazolon-(5)*** $C_{20}H_{13}O_2N$ = $C_{10}H_7 \cdot CH:C$——N / $OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° (Kikkoji, *Bio. Z.* **35**, 72). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 147—148° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigester, Benzol und Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit 5%iger Kalilauge α-Benzimino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure.

**2. 3.4 (oder 3.5)-Diphenyl-5-benzoyl-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_{22}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot O \cdot N$ oder $H_2C$——$C \cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5)C \cdot O \cdot N$.

a) Diphenyl-benzoyl-isoxazolin vom Schmelzpunkt 175°. *B.* Aus α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° (Oliveri-Mandalà, Calderaro, *G.* **44** II, 90) und aus α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 123—124° (O.-M., *G.* **45** II, 140) durch Einw. von 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in warmem Alkohol. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.) (O.-M., C.). — Gibt bei der Destillation Benzonitril (O.-M., C.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (O.-M., C.).

b) Diphenyl-benzoyl-isoxazolin vom Schmelzpunkt 140—141°. *B.* Aus α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° bei der Einw. von 2 Mol Hydroxylamin in schwach alkalischer, wäßrig-alkoholischer Lösung bei 50—60° (Oliveri-Mandalà, Calderaro, *G.* **44** II, 89). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (Zers.). — Liefert bei der Destillation Benzonitril. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$.

**1. 2.4-Dioxo-oxazolidin, Lactam der Aminoformyl-glykolsäure** $C_3H_3O_3N$ = OC——NH / $H_2C \cdot O \cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Pseudohydantoin (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (Traube, Ascher, *B.* **46**, 2080). Aus 4-Oxo-2-thion-oxazolidin (S. 302) beim Behandeln mit Brom in Wasser unter Kühlung (Ahlqvist, *J. pr.* [2] **99**, 71). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol), Krystalle (aus Äther). F: 89—90° (Tr., Ascher; Ahl.). $Kp_{11}$: 173° (Tr., Ascher). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester (Tr., Ascher), leicht in Aceton (Ahl.), löslich in Äther (Tr., Ascher) und Chloroform (Ahl.), fast unlöslich in Ligroin (Tr., Ascher) sowie in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (Ahl.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (Tr., Ascher; Ahl.). Läßt sich mit Phenolphthalein titrieren (Ahl.). — Wäßr. Lösungen werden auch in Gegenwart von Säuren beim Kochen nicht zersetzt (Ahl.).

### *A. Funktionelle Derivate des 2.4-Dioxo-oxazolidins.*

**4-Oxo-2-imino-oxazolidin, Pseudohydantoin (Isohydantoin)** $C_3H_4O_2N_2$ = OC——NH / $H_2C \cdot O \cdot C:NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Glykolsäureäthylester auf Guanidin in Alkohol (Traube, Ascher, *B.* **46**, 2079). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 246° bis 247° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dioxo-oxazolidin. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Glykolsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. — $C_3H_4O_2N_2 + HCl$. Tafeln. F: 164° (Zers.). — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag. — Silbersalz. Niederschlag. Löslich in viel heißem Wasser.

**3-Äthyl-2.4-dioxo-oxazolidin, Lactam der Äthylaminoformyl-glykolsäure** $C_5H_7O_3N = \begin{matrix} OC—N\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin (s. u.) beim Behandeln mit Brom in Wasser (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 77). — Öl. $Kp_{12}$: 119,5°. $D_4^{20}$: 1,246. $n_D^{18}$: 1,462. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigester, ziemlich schwer löslich in Benzol. — Beständig beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren; wird bei Einw. von Kalilauge und von Barytwasser zersetzt.

**3-Phenyl-2.4-dioxo-oxazolidin, Lactam der Anilinoformyl-glykolsäure** $C_9H_7O_3N = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 232)*. *B.* Aus dem Carbanilsäurederivat der Glykolsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 229) beim Erwärmen mit Essigsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 666). Aus 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin beim Behandeln mit Brom in Wasser (H.). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 127—128°.

**3-Phenyl-4-oxo-2-phenylimino-oxazolidin (?), 3.N²-Diphenyl-pseudohydantoin (?)** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-oxazolidins (S. 303) beim Behandeln mit Chloressigester und Versetzen der Reaktions-Lösung mit 2n-Natronlauge (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 673). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 171—172°.

*B. 4-Oxo-2-thion-oxazolidin und Derivate.*

**4-Oxo-2-thion-oxazolidin, Lactam der Aminothioformyl-glykolsäure** $C_3H_3O_2NS = \begin{matrix} OC—NH \\ H_2C\cdot O\cdot CS \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(vgl. S. 233)*. Die im *Hptw.* unter dieser Formel beschriebene, von HOLMBERG (*J. pr.* [2] **79**, 259) dargestellte Verbindung vom Schmelzpunkt 143° war nach den Untersuchungen von AHLQVIST (*J. pr.* [2] **99**, 51, 57) verunreinigte Carbaminylglykolsäure (s. Ergw. Bd. III/IV, S. 90). — *B.* Aus Thiocarbaminylglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 90) bei längerem Erhitzen auf 115° oder, neben geringeren Mengen Carbaminylglykolsäure, beim Behandeln mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 56, 57, 59). — Nadeln (aus Benzol), wollige Masse (aus Essigester + Tetrachlorkohlenstoff). F: 111—112° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform, ziemlich leicht in Wasser (A.). Läßt sich wie eine Säure titrieren (A.). — Wird durch Wasser nicht verändert (A.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Wasser unter Kühlung 2.4-Dioxo-oxazolidin (A., *J. pr.* [2] **99**, 71).

**3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin** $C_5H_7O_2NS = \begin{matrix} OC—N\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 355) beim Erwärmen in wäßr. Lösung oder in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 655, 656). Man versetzt Dithiokohlensäure-O.S-bis-[carboxymethylester] (Ergw. Bd. III/IV, S. 97) oder Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäureamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 99) mit Äthylamin-hydrochlorid und verd. Kalilauge, läßt 24 Stunden stehen und erhitzt dann das mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad (AHLQVIST, *J. pr.* [2] **99**, 60, 62). — Blättchen (aus Essigsäure), Krystalle (aus Wasser). F: 40—40,5° (H.; A.). Verflüchtigt sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft (H.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig (H.). Läßt sich mit Barytwasser und Phenolphthalein titrieren (H.). — Leicht löslich in Alkalilaugen unter Bildung von Salzen der N-Äthyl-thiocarbaminylglykolsäure (H.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Wasser 3-Äthyl-2.4-dioxo-oxazolidin (A., *J. pr.* [2] **99**, 77). Bei Einw. von Brom oder Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge entsteht N-Äthyl-carbaminylglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 353) (A., *J. pr.* [2] **99**, 72). Beim Behandeln mit Benzaldehyd und Natriumäthylat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure erhält man α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 269) (H., *J. pr.* [2] **84**, 679). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad entsteht niedrigerschmelzendes 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-5-benzal-oxazolidin (S. 334); mit Benzaldehyd in siedendem Acetanhydrid bildet sich höherschmelzendes 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-5-benzal-oxazolidin (S. 334) (H., *J. pr.* [2] **84**, 681, 682). Versetzt man 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin mit Piperidin in Alkohol, so erhält man 3-Äthyl-2-mercapto-4-oxo-2-piperidino-oxazolidin (S. 303) (H., *J. pr.* [2] **84**, 676).

**3-Äthyl-2-mercapto-4-oxo-2-piperidino-oxazolidin, 3-Äthyl-2-mercapto-2-piperidino-oxazolidon-(4)** bezw. **N-Äthyl-N'.N'-pentamethylen-N-glykoloyl-thioharnstoff** $C_{10}H_{18}O_2N_2S$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot C(SH)\cdot NC_5H_{10} \end{matrix}$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin bei Einw. von Piperidin in Alkohol (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 676). — Prismen (aus Alkohol). F: 146° bis 147°. Leicht löslich in verd. Kalilauge unter Zersetzung.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin** $C_9H_7O_2NS$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 244) beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Essigsäure auf dem Wasserbad (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 662). — Tafeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 172—173°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Alkalilaugen, Soda-Lösung oder kalter Natriumäthylat-Lösung Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylester (H., *J. pr.* [2] **84**, 663, 675). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad erhält man Thiocarbanilsäure-O-äthylester (H., *J. pr.* [2] **84**, 675). Versetzt man eine Lösung von 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin in Natriumäthylat-Lösung mit Essigsäure, so erhält man 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-oxazolidin (s. u.) (H., *J. pr.* [2] **84**, 669).

**3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-oxazolidin, 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-oxazolidon-(4)** bezw. **N-Glykoloyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester** $C_{11}H_{13}O_3NS$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot C(SH)\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin beim Lösen in Natriumäthylat-Lösung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Essigsäure (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 669). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 73—73,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Löst sich in Alkalilaugen unter Bildung von Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylester. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung erhält man 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin. Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Chloressigsäure-äthylester in Alkohol 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin (S. 302); fügt man nach Beendigung der Reaktion zwischen dem Natriumsalz des 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-oxazolidons-(4) und Chloressigsäure-äthylester 2n-Natronlauge hinzu, so erhält man 3.$N^2$-Diphenyl-pseudohydantoin(?) (S. 302). Bei der Einw. von Chloracetanilid auf das Natriumsalz in alkoh. Lösung entsteht 3.$N^2$-Diphenyl-pseudothiohydantoin (S. 305).

**3-Phenyl-2-mercapto-4-oxo-2-piperidino-oxazolidin, 3-Phenyl-2-mercapto-2-piperidino-oxazolidon-(4)** bezw. **N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-N-glykoloyl-thioharnstoff** $C_{14}H_{18}O_2N_2S$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot C(SH)\cdot NC_5H_{10} \end{matrix}$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin beim Behandeln mit Piperidin in Alkohol (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 677). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 130—132°. Löslich in verd. Kalilauge.

## *C. 2.4-Dioxo-thiazolidin (Senfölessigsäure) und Derivate.*

**2.4-Dioxo-thiazolidin, Lactam der Aminoformyl-thioglykolsäure, „Senfölessigsäure"** $C_3H_3O_2NS$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ H_2C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 233)*. Liefert bei der Kondensation mit N.N'-Diphenyl-formamidin 2.4-Dioxo-5-anilinomethylen-thiazolidin (S. 350) (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1843). Bei der Kondensation mit Isatin in Eisessig erhält man [Indol-(3)]-[2-oxo-thiazolin-(5)]-indigo (Syst. No. 4575) (Andreasch, *M.* **38**, 137).

### *Funktionelle Derivate des 2.4-Dioxo-thiazolidins.*

a) Derivate, die nur durch Veränderung der CO-Gruppen entstanden sind.

**4-Oxo-2-imino-thiazolidin, Pseudothiohydantoin**[1]) $C_3H_4ON_2S$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 233)*. *B.* Zur Bildung nach Andreasch (*M.* **8**, 424) aus Thioharnstoff und Chloressigsäure beim Erwärmen in Wasser vgl. E. Schmidt, *Ar.* **258**, 229. —

[1]) Der für diese Verbindung neuerdings häufig gebrauchte Name Isothiohydantoin sollte mit Rücksicht auf das früher so benannte 2-Oxo-4-imino-thiazolidin *(Hptw. Bd. XXVII, S. 238)* zugunsten des Namens Pseudothiohydantoin aufgegeben werden.

Liefert beim Behandeln mit Bariumpermanganat in Wasser unter Kühlung Harnstoff und Oxalsäure sowie eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende, beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzende Verbindung (vielleicht $C_3H_4O_4N_2S$) (SCHM., *Ar.* **258**, 247). Bei Einw. von Nitroprussidnatrium in verd. Natronlauge entsteht 5-Oximino-pseudothiohydantoin (S. 349) (SCHM., *Ar.* **258**, 231). Das Silbersalz sowie das Bleisalz liefern beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 110—120° in der Hauptsache Harnstoff und Oxalsäure; beim Erwärmen des Silbersalzes mit verd. Ammoniak in Gegenwart von Silbercarbonat im Rohr auf 70—80° erhält man Guanidin und Oxalsäure (SCHM., *Ar.* **258**, 241, 243, 245). Bei der Kondensation von Pseudothiohydantoin mit 3-Nitro-benzaldehyd in Natronlauge erhält man [3-Nitro-benzal]-pseudothiohydantoinsäure (Ergw. Bd. X, S. 135) (STIEGER, *M.* **37**, 651). Pseudothiohydantoin gibt bei der Kondensation mit Isatin in Eisessig [Indol-(3)]-[2-imino-thiazolin-(5)]-indigo (Syst. No. 4575) (ANDREASCH, *M.* **38**, 136). — Salze: SCHM., *Ar.* **258**, 229. — $C_3H_4ON_2S + AuCl_3$. Dunkelrote Prismen; sintert gegen 250°. — $C_3H_4ON_2S + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln; sintert bei 150—160° unter Rotfärbung. — $PbC_3H_2ON_2S$. Weißer Niederschlag. — $PbC_3H_2ON_2S + PbO$. Gelb. — $2C_3H_4ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln, Blättchen oder Prismen. Sintert unterhalb 250°, ist jedoch bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen.

**N²-Äthyl-pseudothiohydantoin** $C_5H_8ON_2S$ = $\begin{matrix}OC\text{—}NH\\ |\quad\quad |\\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 235)*. Liefert beim Behandeln mit Bariumchlorat und Salzsäure und folgenden Eindampfen der von Barium befreiten Lösung Sulfoessigsäure und N-Äthyl-harnstoff (KUČERA, *M.* **35**, 145).

**N²-Phenyl-pseudothiohydantoin** $C_9H_8ON_2S$ = $\begin{matrix}OC\text{—}NH\\ |\quad\quad |\\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 235)*. *B.* Zur Bildung aus N-Phenyl-thioharnstoff und Chloressigsäureäthylester tnach P. J. MEYER (*B.* **10**, 1966) vgl. ANDREASCH, *M.* **38**, 124. Aus N-Phenyl-N'-acetyl-chioharnstoff sowie aus N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff beim Erwärmen mit Chloracetyl-shlorid auf dem Wasserbad (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 562). — Gibt beim Kochen mit Salztäure Carbaminylthioglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 96) neben wenig 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und anderen Produkten (A., *M.* **38**, 208). Liefert beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 150° 4-Oxo-2-phenylimino-5-anilinomethylen-thiazolidin (S. 350) (DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1842). — $C_9H_8ON_2S + HCl$. Säulen und Prismen. F: 215° (A., *M.* **38**, 124).

**N² - [4 - Äthoxy - phenyl] - pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = $\begin{matrix}OC\text{—}NH\\ |\quad\quad |\\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 237)*. Die im *Hptw.* unter dieser Formel beschriebene Verbindung dürfte auf Grund ihrer Bildungsweisen und ihres Schmelzpunktes als 3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin (S. 309) aufzufassen sein.

**Bis - [4 - oxo - thiazolidyliden - (2)] - hydrazin, „Bispseudothiohydantoin", „Bisthiohydantoin"** $C_6H_6O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC\text{—}NH\\ |\quad\quad |\\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\text{—}\end{matrix}\right]_2$. Zur Konstitution vgl. STEPHEN, WILSON, *Soc.* **1928**, 1417. — *B.* Aus Rhodanessigsäureäthylester beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in Wasser (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 256). Aus Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 79) beim Erhitzen mit Chloressigsäure in Wasser (FR., FÖ.; FR., HÖLLER, *A.* **398**, 258). — Mikrokrystalliner Niederschlag. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen (FR., FÖ.; FR., H.). Fast unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (FR., FÖ.; FR., H.). — $K_2C_6H_4O_2N_4S_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (FR., H.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — $BaC_6H_4O_2N_4S_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (FR., H.).

### b) Funktionelle Derivate des 2.4-Dioxo-thiazolidins, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppe bezw. dieser und der CO-Gruppen.

**Bis - [3 - methyl - 4 - oxo - thiazolidyliden - (2)] - hydrazin** $C_8H_{10}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC\text{—}N\cdot CH_3\\ |\quad\quad |\\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\text{—}\end{matrix}\right]_2$. Zur Konstitution vgl. STEPHEN, WILSON, *Soc.* **1928**, 1417. — *B.* Aus der Kaliumverbindung des Bispseudothiohydantoins beim Behandeln mit Methyljodid in verd. Alkohol (FRERICHS, HÖLLER, *A.* **398**, 259, 260). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270° (FR., H.).

**$N^2.N^{2'}$ - Äthylen - bis - [3 - äthyl - pseudothiohydantoin] (?)** $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{array}{l}OC—N\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\cdot CH_2—\end{array}\right]_2$ (?). *B.* Aus N.N'-Bis-[äthyl-thiocarbaminyl]-äthylendiamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 416) beim Kochen mit 2 Mol Chloressigsäure in Wasser (NÄGELE, *M.* **33**, 963). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Fast unlöslich in Äther und Aceton, leicht löslich in kaltem Chloroform sowie in heißem Eisessig und Benzol.

**Bis - [3 - äthyl - 4 - oxo - thiazolidyliden - (2)] - hydrazin** $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{array}{l}OC—N\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N—\end{array}\right]_2$. Zur Konstitution vgl. STEPHEN, WILSON, *Soc.* **1928**, 1417. — *B.* Aus der Kaliumverbindung des Bispseudothiohydantoins beim Behandeln mit Äthyljodid in verd. Alkohol (FRERICHS, HÖLLER, *A.* **398**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (FR., H.).

**3 - Phenyl - 2.4 - dioxo - thiazolidin, Lactam der Anilinoformyl-thioglykolsäure** (Phenylsenfölglykolid) $C_9H_7O_2NS$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot CO\end{array}$ *(S. 238)*. *B.* Aus Phenylisocyanat und Thioglykolsäure in wasserfreiem Äther (ANDREASCH, *M.* **38**, 207). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Chloressigsäureanhydrid auf 160—180° (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1689). Aus dem Natriumsalz des 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-oxazolidons-(4) beim Behandeln mit Chloressigsäure-äthylester in Alkohol (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 672). — Unlöslich in Benzol und Ligroin (D., GR.). — Bei der Kondensation mit N.N'-Diphenyl-formamidin entsteht 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-anilinomethylen-thiazolidin (S. 350) (DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1843).

**3 - [3 - Chlor - phenyl] - 2.4-dioxo-thiazolidin** (m-Chlor-phenylsenfölglykolid) $C_9H_6O_2NClS$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_4Cl \\ H_2C\cdot S\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-[3-Chlor-phenyl]-pseudothiohydantoin (s. u.) mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 246). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser.

**3 - [4 - Chlor - phenyl] - 2.4-dioxo-thiazolidin** (p-Chlor-phenylsenfölglykolid) $C_9H_6O_2NClS$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_4Cl \\ H_2C\cdot S\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 3-[4-Chlor-phenyl]-pseudothiohydantoin (s. u.) beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser.

**3.$N^2$-Diphenyl-pseudothiohydantoin** $C_{15}H_{12}ON_2S$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5\end{array}$ *(S. 239)*. *B.* Aus Thiocarbanilid und Chloressigester in siedendem Alkohol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 564). Beim Behandeln von N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff mit Chloracetylchlorid in Aceton (DI., T., *Soc.* **101**, 2519). Beim Schmelzen von Chloracetylchlorid mit N.N'-Diphenyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff (DI., T., *Soc.* **101**, 561). Aus dem Natriumsalz des 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-oxazolidons-(4) (S. 303) bei Einw. von Chloracetanilid in Alkohol (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 674). — F: 176—177° (DI., T., *Soc.* **101**, 2519). — Liefert beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140—150° 3-Phenyl-4-oxo-2-phenylimino-5-anilinomethylen-thiazolidin (S. 350) (DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1841).

**3 - [3 - Chlor - phenyl] - pseudothiohydantoin** $C_9H_7ON_2ClS$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_4Cl \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}NH\end{array}$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[3-chlor-anilid] beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Eisessig (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, leicht löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad 3-[3-Chlor-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_9H_7ON_2ClS + HCl$. Gelbliche Krystalle. — $NaC_9H_6ON_2ClS + 5^1/_2H_2O$. Rotbraunes Pulver.

**3-[4-Chlor-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_9H_7ON_2ClS$ = $\begin{array}{l}OC—N\cdot C_6H_4Cl \\ H_2C\cdot S\cdot C{:}NH\end{array}$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[4-chlor-anilid] beim Kochen mit Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, löslich in Eisessig, Benzol und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger

Salzsäure im Rohr im Wasserbad 3-[4-Chlor-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_9H_7ON_2ClS + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. — $NaC_9H_6ON_2ClS + 6H_2O$. Braune Krystalle.

**N²-Äthyl-3-[4-chlor-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{11}ON_2ClS = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4Cl \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[4-Chlor-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 243). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[2-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_9H_7O_3N_3S = \begin{matrix} CO—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[2-nitro-anilid] beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Eisessig (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 247). — Tafeln. F: 172°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Eisessig und heißem Wasser. — $NaC_9H_6O_3N_3S + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

**N²-Äthyl-3-[2-nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{11}O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[2-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 248). — Hellbraunes, dickliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[3-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_9H_7O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ (vgl. *S. 239*; dort sind in der Strukturformel CO und $CH_2$ zu vertauschen). Die im *Hptw.* unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich Rhodanessigsäure-[3-nitro-anilid] (vgl. Ergw. Bd. XI/XII, S. 348). — *B.* Aus Rhodanessigsäure-[3-nitro-anilid] bei kurzem Kochen mit Eisessig oder längerem Kochen mit Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 249). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 199°. Ziemlich schwer löslich. — $NaC_9H_6O_3N_3S + 3H_2O$. Gelbbraunes, mikrokrystallinisches Pulver.

**N²-Äthyl-3-[3-nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{11}O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[3-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 250). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie N²-Äthyl-3-[2-nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin.

**3-[4-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_9H_7O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[4-nitro-anilid] bei längerem Kochen mit Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 251). — Hellgelbe Täfelchen. F: 245°; beginnt bei langsamem Erhitzen sich unterhalb dieser Temperatur zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — $NaC_9H_6O_3N_3S + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

**N²-Äthyl-3-[4-nitro-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{11}O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[4-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 251). — Gelbe Nadeln. F: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester; leicht löslich in verd. Säuren.

**3.N²-Di-o-tolyl-pseudothiohydantoin** $C_{17}H_{16}ON_2S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ (*S. 240;* dort sind in der Strukturformel CO und $CH_2$ zu vertauschen). F: 153° (DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1842). — Liefert beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140—150° 3-o-Tolyl-4-oxo-2-o-tolylimino-5-anilinomethylen-thiazolidin (S. 350).

**3-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_9O_3N_3S = \begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[4-nitro-2-methyl-anilid] beim Kochen mit Wasser oder kurzen Erhitzen mit Essigsäure (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 256). —

Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 172°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer löslich in heißem Wasser. — $NaC_{10}H_8O_3N_3S + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

**N²-Äthyl-3-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Behandeln mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 257). — Gelbe Blättchen. F: 127—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester; sehr leicht löslich in verd. Säuren.

**3-m-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin** (m-Tolylsenfölglykolid) $C_{10}H_9O_2NS$ = $OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot CO$. *B.* Aus 3-m-Tolyl-pseudothiohydantion beim Kochen mit 25%iger Salzsäure (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol, sehr schwer in heißem Wasser.

**3-m-Tolyl-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_{10}ON_2S$ = $OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:NH$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-m-toluidid beim Kochen mit Wasser (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 236). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, schwer in heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 3-m-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_{10}H_{10}ON_2S + HCl$. Krystalle. Wird durch Wasser und Alkohol beim Kochen zersetzt. — $NaC_{10}H_9ON_2S + 5H_2O$. Blättchen.

**N²-Äthyl-3-m-tolyl-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{14}ON_2S$ = $OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-m-Tolyl-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 237). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser.

**3-p-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin** (p-Tolylsenfölglykolid) $C_{10}H_9O_2NS$ = $OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot CO$ (*S. 240*). *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit p-Tolyl-thioharnstoff, mit N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff oder mit N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff in Wasser (Johnson, Pfau, Hodge, *Am. Soc.* **34**, 1046). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

**3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_9O_3N_3S$ = $OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:NH$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[3-nitro-4-methyl-anilid] beim Kochen mit Wasser oder bei kurzem Erhitzen mit Eisessig (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 254). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester, löslich in Eisessig und Benzol. — $NaC_{10}H_8O_3N_3S + 3H_2O$. Gelbe Blättchen.

**N²-Äthyl-3-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 255). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_9O_3N_3S$ = $OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:NH$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] beim Kochen mit Wasser (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 253). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, leichter in Eisessig. — $NaC_{10}H_8O_3N_3S + 4H_2O$. Gelbe Krystalle.

**N²-Äthyl-3-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $OC—N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 253). — Hellbraunes, dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{14}ON_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$
$H_2C\cdot S\cdot C:NH$
. *B.* Aus Rhodanessigsäure-pseudocumidid beim Kochen mit Wasser sowie bei kurzem Erhitzen mit Eisessig (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 239). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester und heißem Wasser, löslich in Eisessig. — $C_{12}H_{14}ON_2S + HCl$. Gelbliche Krystalle. — $NaC_{12}H_{13}ON_2S + 6H_2O$. Nadeln.

**N²-Äthyl-3-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{14}H_{18}ON_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$
$H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$
. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 241). — Gelbliche Krystalle. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin** $C_{10}H_9O_3NS$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$H_2C\cdot S\cdot CO$
*B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 263). — Gelbe Tafeln. F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Wasser.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$H_2C\cdot S\cdot C:NH$
. *B.* Aus Rhodanessigsäure-o-anisidid beim Kochen mit Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 261). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. Krystalle mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), die bei 110—111° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, schwerer in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad 3-[2-Methoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Gelbliche Krystalle. — $NaC_{10}H_9O_2N_2S + 5H_2O$. Nadeln.

**N²-Äthyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5$
. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[2-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 262). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin** $C_{10}H_9O_3NS$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$H_2C\cdot S\cdot CO$
. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, sehr schwer in heißem Wasser.

**3-[4-Äthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin** $C_{11}H_{11}O_3NS$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$
$H_2C\cdot S\cdot CO$
. *B.* Aus 3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 265). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester.

**3.N²-Bis-[4-oxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{15}H_{12}O_3N_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot OH$
$H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot OH$
. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-thioharnstoff beim Erhitzen mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad (STIEGER, *M.* **37**, 654). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Äther, schwer in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ =
$OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$H_2C\cdot S\cdot C:NH$
. *B.* Aus Rhodanessigsäure-p-anisidid bei kurzem Kochen mit Eisessig oder längerem Kochen mit Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 258). — Anfangs farblose, dann gelbbraun werdende Blättchen (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, löslich in Äther und heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad 3-[4-Methoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Gelbliche Blättchen. — $NaC_{10}H_9O_2N_2S + 5H_2O$. Gelbliche Blättchen.

**N²-Äthyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[4-Methoxy-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 259). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol; leicht löslich in verd. Säuren.

**3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot S\cdot C:NH\end{matrix}$ *(vgl. S. 241).* Die im *Hptw.* unter dieser Formel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 128° ist wahrscheinlich Rhodanessigsäure-p-phenetidid (vgl. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 174). Als 3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin dürfte das im *Hptw. Bd. XXVII, S. 237* beschriebene N²-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin vom Schmelzpunkt 164—165° aufzufassen sein. — *B.* Aus Rhodanessigsäure-p-phenetidid beim Kochen mit Wasser oder bei kurzem Erhitzen mit Eisessig (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 264). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr im Wasserbad 3-[4-Äthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-thiazolidin. — $C_{11}H_{12}O_2N_2S + HCl$. Gelbliche Nadeln. — $NaC_{11}H_{11}O_2N_2S + 5H_2O$. Gelbliche Krystalle.

**N²-Äthyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoin** $C_{13}H_{16}O_2N_2S$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-[4-Äthoxy-phenyl]-pseudothiohydantoins beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr im Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 265). — Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol; leicht löslich in verd. Säuren.

### *D. 4-Oxo-2-thion-thiazolidin (Rhodanin) und Derivate.*

**4-Oxo-2-thion-thiazolidin, Rhodanin** (Rhodaninsäure) $C_3H_3ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—NH\\ H_2C\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 242).* *B.* Aus [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 266) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 444). — Liefert bei der Kondensation mit Isophthalaldehyd in Eisessig Isophthalal-di-rhodanin (Syst. No. 4641) (ANDREASCH, *M.* **38**, 133). Beim Erhitzen mit Isatin in Eisessig erhält man [Indol-(3)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo (Syst. No. 4575) (A.; vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* **6** [1923], 467). Kondensiert man Isatin-α-anil mit Rhodanin in Acetanhydrid, so entsteht [Indol-(2)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo (Syst. No. 4575) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 77).

**N-Äthyl-rhodanin** $C_5H_7ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ *(S. 243).* *B.* Aus dem Kaliumsalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure beim Behandeln mit chloressigsaurem Natrium in Wasser und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure oder Essigsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 455). Bei der Kondensation von Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 97) mit Äthylamin (H., *J. pr.* [2] **84**, 651). — Liefert beim Erhitzen mit Phenanthrenchinon in Eisessig 9.10-Bis-[3-äthyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-dihydrophenanthren (Syst. No. 4641) (BUTSCHER, *M.* **32**, 16).

**N-Isobutyl-rhodanin** $C_7H_{11}ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot S\cdot CS\end{matrix}$. *B.* Man behandelt Isobutylamin mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge in Alkohol und setzt das nicht isolierte Kaliumsalz der N-Isobutyl-dithiocarbamidsäure mit Chloressigsäure-äthylester in der Wärme um (NÄGELE, *M.* **33**, 943). — Grünliches, widerlich riechendes Öl. $Kp_{11-12}$: 160°.

**N-Isoamyl-rhodanin** $C_8H_{13}ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot S\cdot CS\end{matrix}$. *B.* Beim Zutropfenlassen von Chloressigsäure-äthylester zu dem aus Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Kalilauge hergestellten Kaliumsalz der N-Isoamyl-dithiocarbamidsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (STIEGER, *M.* **37**, 635). — Gelbes Öl. $Kp_{14}$: 200°.

**N-Allyl-rhodanin** $C_6H_7ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ H_2C\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ *(S. 243).* Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 46—48° (unscharf) (BUTSCHER, *M.* **32**, 12). $Kp_{12}$: ca. 186°. — Liefert bei der Kondensation mit Alloxan in Eisessig 5-[3-Allyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure (Syst. No. 4673).

**N-Phenyl-rhodanin** $C_9H_7ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$ *(S. 243)*. *B.* Aus phenyl-dithiocarbamidsaurem Kalium bei Behandlung mit chloressigsaurem Natrium und folgendem Zusatz von Essigsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 457) sowie bei Einw. von Chloracetamid (H., PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 443). Zur Bildung aus dem Anilinsalz der Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure vgl. H., *J. pr.* [2] **81**, 458. — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), schwefelgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 194—195° (H., Ps.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in siedendem Eisessig goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 143° (ANDREASCH, *M.* **39**, 421). Bei Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-thiazolidin (s. u.) (H., *J. pr.* [2] **84**, 684). Beim Kochen mit Isophthalaldehyd in Eisessig erhält man Isophthalal-bis-[N-phenyl-rhodanin] (Syst. No. 4641) (A., *M.* **38**, 132). N-Phenyl-rhodanin liefert beim Kochen mit Phenanthrenchinon in Eisessig 9.10-Bis-[3-phenyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-dihydrophenanthren (Syst. No. 4641) (BUTSCHER, *M.* **32**, 15). Bei gelindem Erwärmen mit 4-Nitroso-dimethylanilin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhält man 3-Phenyl-5-[4-dimethylamino-phenylimino]-rhodanin (KUČERA, *M.* **35**, 142). Bei Einw. von Piperidin in Alkohol bildet sich N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff (H., *J. pr.* [2] **84**, 685). Bei der Kondensation von N-Phenyl-rhodanin mit Isatin in Eisessig entsteht [Indol-(3)]-[3-phenyl-2-thion-thiazolin-(5)]-indigo (Syst. No. 4575) (A., *M.* **38**, 135). Mit Alloxan in Eisessig bei 60—70° erhält man 5-[3-Phenyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure (Syst. No. 4673) (B., *M.* **32**, 10).

**N-[4-Brom-phenyl]-rhodanin** $C_9H_6ONBrS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_4Br \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure und 4-Brom-anilin beim Erhitzen in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 463). — Gelbe Tafeln oder Blättchen (aus Essigsäure). F: 164° bis 165°.

**3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-thiazolidin, 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-thiazolidon-(4) bezw. N-Mercaptoacetyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester** $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}(SH)\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$ bezw. $HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-rhodanin beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 684). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 61,5—62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und Wasser. — Spaltet leicht Alkohol ab unter Bildung von N-Phenyl-rhodanin. Wird durch verd. Kalilauge zersetzt.

**N-o-Tolyl-rhodanin** $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$ *(S. 244)*. *B.* Aus o-tolyl-dithiocarbamidsaurem Kalium beim Behandeln mit chloressigsaurem Natrium und folgenden Ansäuern mit Essigsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 459) sowie beim Behandeln mit Chloressigsäureamid (H., PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 446). Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 97) beim Erhitzen mit o-Toluidin in Wasser auf dem Wasserbad (H.). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°.

**N-m-Tolyl-rhodanin** $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$ *(S. 244)*. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure mit m-Toluidin in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 460). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol).

**N-p-Tolyl-rhodanin** $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$ *(S. 244)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit p-Toluidin in Wasser (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 461). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig).

**N-Benzyl-rhodanin** $C_{10}H_9ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$ *(S. 244)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit Benzylamin in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 459). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol).

**N-α-Phenäthyl-rhodanin** $C_{11}H_{11}ONS_2 = \begin{array}{l} OC\text{—}N\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ H_2\overset{\mid}{C}\cdot S\cdot \overset{\mid}{C}S \end{array}$.

a) Rechtsdrehende Form, d-N-α-Phenäthyl-rhodanin. *B.* Aus d-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 470) beim Erwärmen mit verd. Essigsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2063). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 108° bis 109°. $[\alpha]_D$: +301,2° (Alkohol; c = 0,3).

b) Linksdrehende Form, l-N-α-Phenäthyl-rhodanin. *B.* Aus l-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 470) beim Erwärmen mit verd. Essigsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2063). — F: 108—109°. $[\alpha]_D$: —304,8° (Alkohol; c = 0,3).

c) Inaktive Form, dl-N-α-Phenäthyl-rhodanin. *B.* Aus dl-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 472) beim Erhitzen mit verd. Essigsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2064). Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit dl-α-Phenäthylamin in Wasser bei Gegenwart von Soda (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 651). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 110—111° (K.), 111—112° (H.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung 3-α-Phenäthyl-2-äthoxy-2-mercapto-thiazolidon-(4) (s. u.) (K.).

**3-α-Phenäthyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-thiazolidin, 3-α-Phenäthyl-2-äthoxy-2-mercapto-thiazolidon-(4)** bezw. **N-α-Phenäthyl-N-mercaptoacetyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester** $C_{13}H_{17}O_2NS_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot C(SH)\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot N[CH(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-N-α-Phenäthyl-rhodanin beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (KALLENBERG, *B.* **52**, 2064). — Hellrote Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 93—94°.

**N-[2-Methoxy-phenyl]-rhodanin** $C_{10}H_9O_2NS_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit o-Anisidin in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 462). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 142,5—143°.

**N-[4-Methoxy-phenyl]-rhodanin** $C_{10}H_9O_2NS_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit p-Anisidin in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 462). Beim Behandeln von p-Anisidin mit Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Chloressigsäure-äthylester in Alkohol (ANTULICH, *M.* **31**, 891). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 153° (A.), 155,5—156° (H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Chloroform (A.).

**Rhodanin-N-essigsäureäthylester** $C_7H_9O_3NS_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ *(S. 245)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit salzsaurem Glycinäthylester und Soda in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 456). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 58—58,5°.

**Rhodanin-N-[α-propionsäure]** $C_6H_7O_3NS_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus dem Diammoniumsalz der dl-Alanin-N-dithiocarbonsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 497) beim Erwärmen mit Chloressigsäure-äthylester in Alkohol (ANDREASCH, *M.* **31**, 789). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

**N.N'-Äthylen-di-rhodanin** $C_8H_8O_2N_2S_4$ = $\left[\begin{matrix} OC—N\cdot CH_2— \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Äthylendiamin mit Schwefelkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Kochen des Reaktionsgemisches mit Chloressigsäure-äthylester (NÄGELE, *M.* **33**, 951). — Krystalle (aus Benzol). F: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, leichter in Benzol und Toluol.

**N-Amino-rhodanin** $C_3H_4ON_2S_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ *(S. 245)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat und Soda in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 464).

**N-Anilino-rhodanin** $C_9H_8ON_2S_2$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ *(S. 245)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Soda in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 465). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 133,5—134°; beim Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt. Löslich in Natronlauge mit rotbrauner Farbe.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_3N$.

1. *2.4-Dioxo-tetrahydro-1.3-oxazin* $C_4H_5O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot NH \\ H_2C-O-CO \end{matrix}$.

**4 - Oxo - 2 - thion - tetrahydro - 1.3 - thiazin, „Propiorhodanin“** $C_4H_5ONS_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot NH \\ H_2C-S-CS \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von β-Jod-propionsäure mit dithiocarbamidsaurem Ammonium in Soda-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Holmberg, *B.* 47, 161). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 120—121°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol. Unverändert löslich in Soda-Lösung mit gelber Farbe; löst sich langsam in Dicarbonat-Lösung; die Lösung ist farblos.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-tetrahydro-1.3-thiazin** $C_{10}H_9ONS_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ H_2C-S-CS \end{matrix}$. *B.* Aus Dithiocarbanilsäure-[β-carboxy-äthylester] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 250) beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Holmberg, *B.* 47, 162). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 173—173,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig. — Wird beim Behandeln mit Alkalilaugen zersetzt. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-tetrahydro-1.3-thiazin.

**3 - Phenyl - 2 - äthoxy - 2-mercapto-4-oxo-tetrahydro-1.3-thiazin** bezw. **N-[β-Mercapto - propionyl] - thiocarbanilsäure - O - äthylester** $C_{12}H_{15}O_2NS_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ H_2C-S-C(SH)\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-tetrahydro-1.3-thiazin beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (Holmberg, *B.* 47, 163). — Prismen (aus Alkohol). F: 85—85,5°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Alkalilauge Dithiocarbanilsäure-[β-carboxy-äthylester].

2. *4.5-Dioxo-2-methyl-oxazolidin* $C_4H_5O_3N$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

**4.5 - Dioxo - 2 - trichlormethyl - oxazolidin, Lacton der Chloraloxamidsäure** $C_4H_2O_3NCl_3$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CCl_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Chloraloxamäthan (Ergw. Bd. II, S. 236) beim Kochen mit wenig Eisessig oder besser beim Lösen in eiskalter konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Eiswasser oder beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid (Feist, *B.* 47, 1185). — Krystalle (aus Eisessig). F: 236—237° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Petroläther und Chloroform, schwer in kaltem Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in Soda-Lösung. Reagiert sauer. Läßt sich mit Natronlauge in der Kälte titrieren. — Bei Einw. von Ammoniak in der Kälte entsteht Oxamid. Beim Erwärmen mit Alkalilaugen erhält man Chloral und Chloroform.

3. *2.4-Dioxo-5-methyl-oxazolidin, Lactam der Aminoformyl-milchsäure* $C_4H_5O_3N$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Methyl-pseudohydantoin beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure im Überschuß (Traube, Ascher, *B.* 46, 2081). — Zerfließliche Krystalle. Sintert bei 39° und ist bei 44—45° geschmolzen. $Kp_{18-19}$: 169—170°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Benzol und Ligroin.

**4-Oxo-2-imino-5-methyl-oxazolidin, 5-Methyl-pseudohydantoin** $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Milchsäureäthylester mit Guanidin in Alkohol (Traube, Ascher, *B.* 46, 2081). — Blättchen (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dioxo-5-methyl-oxazolidin. — $C_4H_6O_2N_2+HCl$. Nadeln.

**Bis - [4 - oxo - 5 - methyl - thiazolidyliden - (2)] - hydrazin** $C_8H_{10}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix} OC—NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N- \end{matrix}\right]_2$. Zur Konstitution vgl. Stephen, Wilson, *Soc.* 1928, 2826. — *B.* Aus Hydrazin-N.N′-bis-thiocarbonsäureamid beim Kochen mit α-Brom-propionsäure in Wasser (Freerichs, Höller, *A.* 398, 261). — Krystalle mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Schmilzt

unter Zersetzung oberhalb 280° (F., H.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig (F., H). — $BaC_8H_8O_2N_4S_2 + 2H_2O$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., H.).

**Bis-[4-oxo-3.5-dimethyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC—N\cdot CH_3\\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N—\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bis-[4-oxo-5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazins beim Behandeln mit Methyljodid in verd. Alkohol (Frerichs, Höller, *A.* **398**, 262). — Nadeln (aus Eisessig). F: 255—256°.

**Bis-[3-äthyl-4-oxo-5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC—N\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C:N—\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bis-[4-oxo-5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazins beim Erwärmen mit Äthyljodid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Frerichs, Höller, *A.* **398**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

**4-Oxo-2-thion-5-methyl-thiazolidin, 5-Methyl-rhodanin** (Methylrhodaninsäure) $C_4H_5ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—NH\\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 251)*. *B.* Beim Behandeln von dithiocarbamidsaurem Ammonium mit dem Natriumsalz der α-Brom-propionsäure und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure (Holmberg, *J. pr.* [2] **81**, 455). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 123—123,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, langsam löslich in Soda-Lösung.

**3-Phenyl-5-methyl-rhodanin** $C_{10}H_9ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ *(S. 251)*. *B.* Aus optisch-inaktiver (Holmberg, *J. pr.* [2] **81**, 461) sowie aus nicht näher beschriebener optisch-aktiver Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (Kallenberg, *B.* **50**, 95) beim Erhitzen mit Anilin in Wasser auf dem Wasserbad. — Farblose bezw. gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 116° bis 117°.

### 3. 2.4-Dioxo-5-äthyl-oxazolidin $C_5H_7O_3N$ = $\begin{matrix}OC—NH\\ C_2H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO\end{matrix}$.

**Bis-[4-oxo-5-äthyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC—NH\\ C_2H_5\cdot HC\cdot S\cdot C:N—\end{matrix}\right]_2$. Zur Konstitution vgl. Stephen, Wilson, *Soc.* **1928**, 2826. — *B.* Aus Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid beim Kochen mit α-Brom-buttersäure (Frerichs, Höller, *A.* **398**, 263). — Blaßrosa Blättchen mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 225—226° (F., H.). Löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser (F., H.). — $BaC_{10}H_{12}O_2N_4S_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., H.).

**Bis-[3-methyl-4-oxo-5-äthyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC—N\cdot CH_3\\ C_2H_5\cdot HC\cdot S\cdot C:N—\end{matrix}\right]_2$ *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bis-[4-oxo-5-äthyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazins beim Behandeln mit Methyljodid in Alkohol (Frerichs, Höller, *A.* **398**, 264). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°.

**Bis-[4-oxo-3.5-diäthyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin** $C_{14}H_{22}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}OC—N\cdot C_2H_5\\ C_2H_5\cdot HC\cdot S\cdot C:N—\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bis-[4-oxo-5-äthyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazins beim Erhitzen mit Äthyljodid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Frerichs, Höller, *A.* **398**, 264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

**4-Oxo-2-thion-5-äthyl-thiazolidin, 5-Äthyl-rhodanin** (Äthylrhodaninsäure) $C_5H_7ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—NH\\ C_2H_5\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von dithiocarbamidsaurem Ammonium mit α-Brom-buttersäureäthylester in Alkohol (Andreasch, *M.* **39**, 422). — Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser.

**3-Phenyl-5-äthyl-rhodanin** $C_{11}H_{11}ONS_2$ = $\begin{matrix}OC—N\cdot C_6H_5\\ C_2H_5\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von phenyldithiocarbamidsaurem Ammonium mit α-Brom-buttersäureäthylester in Alkohol (Andreasch, *M.* **39**, 423). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**4. 2.6-Dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-morpholin, [α.α'-Imino-di-isobuttersäure]-anhydrid** $C_8H_{13}O_3N = O<\substack{CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2}>NH$.

**α-[2.6-Dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-morpholino]-phenylessigsäure** („Tetramethylphenylnitrilotriessigsäure-anhydrid") $C_{16}H_{19}O_5N = O<\substack{CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2}>N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril *(Hptw. Bd. XIV, S. 473)* beim Behandeln mit Kaliumcyanid und Aceton in Äther, längeren Stehenlassen des Reaktionsgemisches am Licht mit verd. Salzsäure und folgenden Kochen des durch Chlorwasserstoff ausgefällten Niederschlags mit verd. Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **43**, 1240; *C.* **1912** I, 1621). — Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 180—181°. Leicht löslich in Methanol.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

**1. 4.5-Dioxo-isoxazolin** $C_3HO_3N = \substack{OC—CH\\ |\quad \| \\ OC\cdot O\cdot N}$.

**4.5-Dioximino-isoxazolin, Metafulminursäure** („Isocyanursäure") $C_3H_3O_3N_3 = \substack{HO\cdot N:C—CH\\ |\quad \| \\ HO\cdot N:C\cdot O\cdot N}$ *(S. 254)*. *B.* {Beim Versetzen einer wäßr. Lösung .... SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 462}; ULPIANI, *G.* **46** I, 15). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 86°, wasserfrei bei 102° (UL., *G.* **46** I, 16). Die wasserfreie Verbindung ist nicht explosiv (UL., *G.* **46** I, 16). Unlöslich in Benzol (UL., *G.* **46** I, 16). — Geht bei langem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Stehenlassen in wäßr. Suspension sowie beim Lösen in Aceton und Fällen mit Chloroform in die syn-Form der Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 270) über (UL., *G.* **46** I, 18, 22). Beim Aufbewahren im offenen oder geschlossenen Gefäß entsteht Isofulminursäure (Syst. No. 4602) (UL., *G.* **46** I, 23). Gibt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad Isonitrosomalon-monohydroxamsäure (UL., *G.* **42** I, 509). — Ist nicht giftig (UL., *G.* **46** I, 6).

**2. 4.5-Dioxo-3-methyl-isoxazolin** $C_4H_3O_3N = \substack{OC—C\cdot CH_3\\ |\quad \| \\ OC\cdot O\cdot N}$.

**5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin** bezw. **4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** bezw. **4-Benzolazo-3-methyl-isoxazolon-(5)** $C_{10}H_9O_2N_3 = \substack{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C—C\cdot CH_3\\ |\quad \| \\ OC\cdot O\cdot N}$ bezw. $\substack{C_6H_5\cdot N:N\cdot C—C\cdot CH_3\\ \|\quad \| \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N}$ bezw. $\substack{C_6H_5\cdot N:N\cdot HC—C\cdot CH_3\\ |\quad \| \\ OC\cdot O\cdot N}$ *(S. 255)*. *B.* Beim Kochen von α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 242). — F: 193° (B., HE., *B.* **44**, 242). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Methylglyoxal-ms-oxim-ω-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 38), 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol und Ammoniak (B., HE., *B.* **44**, 241, 244). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 40° bis 45° erhält man Benzoldiazoniumnitrat (B., HAAS, *B.* **43**, 2661). Über die Einw. von konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure vgl. die beiden folgenden Artikel. Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Eisessig 4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 315) (B., HE., *B.* **44**, 470). — $NaC_{10}H_8O_2N_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Beginnt bei 97° zu sintern, wird dann flüssig und bläht sich bei höherer Temperatur auf (B., HE., *B.* **44**, 242). Wird durch viel Wasser hydrolytisch gespalten. — $AgC_{10}H_8O_2N_3$. F: 208—210° (Zers.; bei langsamem Erhitzen) (B., HE., *B.* **44**, 243). Verpufft bei schnellem Erhitzen. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

**5-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin** bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-methyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{10}H_8O_4N_4 = \substack{O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C—C\cdot CH_3\\ |\quad \| \\ OC\cdot O\cdot N}$ bezw. $\substack{O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C—C\cdot CH_3\\ \|\quad \| \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,3) in konz. Schwefelsäure unterhalb 35° und nachfolgenden Stehenlassen bei Zimmertemperatur (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Löst sich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen mit gelbbrauner, in warmer 50%iger Kalilauge mit violettroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

**5-Oxo-4-[4.x-dinitro-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin** bezw. **[4.x-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**[4.x-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-methyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{10}H_7O_6N_5$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol und 2 Mol Salpetersäure (D: 1,39) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 246). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen mit rotbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**5-Oxo-4-o-tolylhydrazono-3-methyl-isoxazolin** bezw. **4-o-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-o-Toluolazo-3-methyl-isoxazolon-(5)**) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 256*). *B.* Beim Kochen von o-Toluolazo-acetessigsäureäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 246). — F: 154—155°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Äther und Essigester, schwer in Ligroin. Löslich in Ammoniak und verd. Laugen mit gelber Farbe; wird hieraus durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden.

**5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-isoxazolin** bezw. **4-p-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-p-Toluolazo-3-methyl-isoxazolon-(5)**) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 256*). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 247). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203° (B., He.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig p-Toluoldiazoniumnitrat (B., Haas, *B.* **43**, 2662).

**5-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin** bezw. **m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 247). — Orangegelbe Nadeln. F: 124—125°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe.

**5-Oxo-4-α-naphthylhydrazono-3-methyl-isoxazolin** bezw. **4-α-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-α-Naphthalinazo-3-methyl-isoxazolon-(5)**) $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 256*). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 247). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig, löslich in Essigester und Anilin. Löslich in verd. Natronlauge mit orangegelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot.

**5-Oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-isoxazolin** bezw. **4-β-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-isoxazol** (**4-β-Naphthalinazo-3-methyl-isoxazolon-(5)**) $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form (*S. 256*). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 248). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die vorangehende Verbindung. Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich orange.

**5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin** bezw. **Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[3-methyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{11}H_9O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von [2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäureäthylester-oxim (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) mit Eisessig (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 248). — Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 232°. Löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda- und Dicarbonat-Lösungen.

**5-Oxo-4-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin** bezw. **Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-isoxazol]** (**Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{17}H_{13}O_5N_5$ =

$(HO_2C)(HO)C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw.

$(HO_2C)(HO)C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-benzolazo]-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 349) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **44**, 613). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 243—244°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Amylalkohol, leicht in Acetanhydrid. Die orangefarbene Lösung in verd. Pyridin wird auf Zusatz von Kalilauge rot. Die rote Lösung in wäßr. Piperidin wird beim Einleiten von Kohlendioxyd orange.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_3N$.

1. ***3-Methyl-4-formyl-isoxazolon-(5), 3-Methyl-isoxazolon-(5)-aldehyd-(4)*** $C_5H_5O_3N$ = $OHC\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$.

**3-Methyl-4-phenyliminomethyl-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw.

$C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) und N.N′-Diphenyl-formamidin erst auf 140°, dann ca. 1 Stde. auf 115—120°, neben Benzalanilin (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 962). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 158°. Schwer löslich in Benzol. Löst sich unverändert in kalten verdünnten Alkalilaugen. — Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig ein Reaktionsprodukt, das beim Behandeln mit Alkohol in 3-Methyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-isoxazolon-(5) übergeht. Zersetzt sich beim Erwärmen mit 25%iger Kalilauge unter Abspaltung von Anilin.

**3-Methyl-4-[4-brom-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{11}H_9O_2N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$

bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin mit 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 963). Bei der Einw. von Brom auf 3-Methyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5) und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (D., GR.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol.

**3-Methyl-4-[4-jod-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[4-jod-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{11}H_9O_2N_2I$ = $C_6H_4I\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw.

$C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem 3-Methyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5) (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 208°.

**3-Methyl-4-o-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-o-toluidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem 3-Methyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5) (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964). — Hellrote Krystalle. F: 206°.

**3-Methyl-4-[4-jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[4-jod-2-methyl-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{11}O_2N_2I$ =
$CH_3\cdot C_6H_3I\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209°.

**3-Methyl-4-m-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-m-toluidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw.
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

**3-Methyl-4-p-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-p-toluidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw.
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig ein gelbes Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 161—163°, das mit Alkohol oder Kalilauge wieder 3-Methyl-4-p-toluidinomethylen-isoxazolon-(5) liefert.

**3-Methyl-4-[2.4-dimethyl-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[2.4-dimethyl-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{13}H_{14}O_2N_2$ =
$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 965). — Krystalle. F: 166°.

**3-Methyl-4-[2.4.5-trimethyl-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-pseudocumidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{14}H_{16}O_2N_2$ =
$(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben Anisalpseudocumidin beim Erhitzen molekularer Mengen N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin und 3-Methyl-4-anisal-isoxazolon-(5) erst auf 170°, dann auf 120—140° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 965). — Gelbe Krystalle. F: 192°. Schwer löslich in Alkohol.

**3-Methyl-4-[2-methoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[o-anisidino-methylen]-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-formamidin mit 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 965). — Gelbe Krystalle. F: 169°.

**3-Methyl-4-[4-methoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[p-anisidino-methylen]-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formamidin mit 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) auf 130° oder mit 3-Methyl-4-anisal-isoxazolon-(5) auf 140° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964, 965). — Gelbe Nadeln. F: 190°.

**3-Methyl-4-[4-äthoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **3-Methyl-4-[p-phenetidino-methylen]-isoxazolon-(5)** $C_{13}H_{14}O_3N_2$ =
$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formamidin mit 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

2. ***4.5-Dioxo-2-äthyliden-oxazolidin*** $C_5H_5O_3N = \begin{matrix} OC & — & NH \\ OC\cdot O\cdot C{:}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

**3-Phenyl-4.5-dioxo-2-äthyliden-oxazolidin** $C_{11}H_9O_3N = \begin{matrix} OC & — & N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot C{:}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, LUTHER, *B.* **53** [1920], 316. — *B.* Beim Kochen von Oxalylchlorid mit 1 Mol Propionsäure-anilid in Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 300). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. — Wird durch Kochen mit Kalilauge hydrolysiert unter Bildung von Oxalsäure.

3. ***2.4-Dioxo-5-äthyliden-oxazolidin*** $C_5H_5O_3N = \begin{matrix} OC & — & NH \\ CH_3\cdot CH{:}C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**3-Phenyl-5-äthyliden-rhodanin** $C_{11}H_9ONS_2 = \begin{matrix} OC & — & N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot CH{:}C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-rhodanin mit Paraldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **39**, 423). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther.

4. **2.4-Dioxo-5-isoamyliden-oxazolidin** $C_8H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC & — & NH \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH{:}C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**3-Phenyl-5-isoamyliden-rhodanin** $C_{14}H_{15}ONS_2 = \begin{matrix} OC & — & N\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH{:}C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-rhodanin mit Isovaleraldehyd in Eisessig (BUTSCHER, *M.* **32**, 9). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

5. **5.5′-Dioxo-4.4.4′.4′-tetramethyl-[tetrahydrofuran-pyrrolidin-spiran-(2.2′)], Phoronsäureimid** $C_{11}H_{17}O_3N = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH_2 & & CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ & C & \\ OC—NH & & O—CO \end{matrix}$ s. *Hptw. Bd. III, S. 822;* Ergw. Bd. III/IV, S. 286.

**N-Methylderivat, Phoronsäure-anhydro-monomethylamid** $C_{12}H_{19}O_3N = \begin{matrix} (CH_3)_2C—CH_2 & & CH_2—C(CH_3)_2 \\ & C & \\ OC—N(CH_3) & & O—CO \end{matrix}$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 340.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

**[3.6-Oxido-1.2-dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, Cantharidinimid** $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C—CH—C(CH_3)—CO \\ \quad O \qquad\qquad NH \\ H_2C—CH—C(CH_3)—CO \end{matrix}$$

**N-[β-Amino-äthyl]-cantharidinimid** $C_{12}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_{12}O_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 260)*. — Chloroaurat. Goldgelbe Blättchen. F: 218—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 269661; *C.* **1914** I, 592; *Frdl.* **11**, 1174). — $3C_{12}H_{18}O_3N_2 + 3HCl + SnCl_2$. Niederschlag. F: 195—200° (H. F., D. R. P. 272291; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 1175). Sehr leicht löslich in Wasser. — Verbindung des Cyanids mit Cuprocyanid $3C_{12}H_{18}O_3N_2 + 3HCN + CuCN$. F: 147—150° (H. F., D. R. P. 272291). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{18}O_3N_2 + HCN + AgCN + H_2O$. Niederschlag. F: 187—190° (H. F., D. R. P. 272291). Sehr leicht löslich in Wasser. — Verbindung des Cyanids mit Goldcyanid. Krystalle. F: 226—227° (H. F., D. R. P. 269661). — $C_{12}H_{18}O_3N_2 + Hg(CN)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 160—163° (H. F., D. R. P. 272291). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Verbindung des Rhodanids mit Goldrhodanid. Blättchen. F: 168—170° (H. F., D. R. P. 269661). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin, β-[3-Acetyl-1.2-oxazinyliden-(6)]-propionaldehyd** $C_9H_9O_3N = \begin{matrix} HC:CH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ OHC\cdot CH_2\cdot CH:C-O-N \end{matrix}$. *B.* Man behandelt Furfurylidendiacetylmonoxim (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 244) mit konz. Salzsäure und versetzt das entstandene Hydrochlorid des 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazins mit Natriumdicarbonat-Lösung unter Vermeidung von überschüssigem Alkali (DIELS, ROEHLING, *B.* **51**, 832). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit orangegelber Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt beim Kochen der Aceton-Lösung mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 3-Acetyl-5-α-furyl-$\Delta^2$-isoxazolin (Syst. No. 4444). Beim Behandeln mit Chlorameisensäuremethylester in n-Natronlauge entsteht 6-[γ-Carbomethoxy-allyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin (S. 354). Bei der Einw. von Semicarbazid erhält man eine bei 228—229° schmelzende Verbindung. Liefert bei längerem Stehenlassen mit 50%iger wäßriger Methylamin-Lösung eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (s. u.) und eine in roten Krystallen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 183°. Mit Benzoldiazoniumchlorid erhält man eine rote Verbindung [Prismen aus Aceton]. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die bald verschwindet und nach weiterem Zusatz von Eisenchlorid wieder erscheint. Mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung, die beim Stehenlassen in Hellbraun umschlägt. — $C_9H_9O_3N + HCl$. Blättchen (aus konz. Salzsäure). Bräunt sich gegen 118°. Zersetzt sich bei 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von freiem 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid tief blaurot.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$. *B.* Bei längerem Stehenlassen von 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin mit 50%iger wäßriger Methylamin-Lösung (DIELS, ROEHLING, *B.* **51**, 836). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 175° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol unter teilweiser Zersetzung.

**Mono-[4-nitro-phenylhydrazon]** $C_{15}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_9H_9O_2N$. *B.* Aus 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin und 4-Nitro-phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (DIELS, ROEHLING, *B.* **51**, 835). — Braunrote Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 136° bis 137°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. **[Pyridin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid, Chinolinsäureanhydrid** $C_7H_3O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 261*). *B.* Zur Bildung aus Chinolinsäure und Essigsäureanhydrid vgl. DOX, *Am. Soc.* **37**, 1949. — Löst sich in absol. Äther zu ca. 0,2% (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1238). — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 120° Phenolchinolinein (D.).

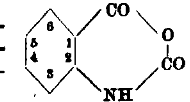
### 2. Dioxo-Verbindungen $C_8H_5O_3N$.

1. ***2.4-Dioxo-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin, Lactam des Salicylsäure-O-[carbonsäure-amids], O.N-Carbonyl-salicylamid*** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 262*). *B.* Beim Eintragen von Carbäthoxysalicylsäure-anhydrid (Ergw. Bd. X, S. 42) in konz. Ammoniak unter Kühlung, neben Salicylsäure (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 336). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227°.

**N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-O.N-carbonyl-salicylamid** $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ O-CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Carbäthoxysalicoylamino-benzoesäuremethylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 546) auf 230° (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 334). — Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 145°.

**N-[3-Carbäthoxy-phenyl]-O.N-carbonyl-salicylamid** $C_{17}H_{13}O_5N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{O\text{—}CO}$. *B.* Aus Carbäthoxysalicylsäurechlorid und 3-Amino-benzoesäureäthylester in Pyridin unter Kühlung (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 334). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 185—186°.

**N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-O.N-carbonyl-salicylamid** $C_{17}H_{13}O_5N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{O\text{—}CO}$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Carbäthoxy-salicylsäurechlorid in Pyridin unter Kühlung (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 334). Beim Erhitzen von 4-Carbäthoxy-carbanilsäure-[2-carbomethoxy-phenylester] auf 130—140° (EIN., v. B.). Beim Erhitzen von 4-Carbäthoxysalicoylamino-benzoesäureäthylester auf 200° (EIN., v. B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—187°.



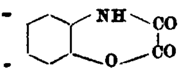
2. ***2.6-Dioxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin, [2-Carboxy-amino-benzoesäure]-anhydrid, [Anthranilsäure-N-carbonsäure]-anhydrid, Isatosäureanhydrid*** („Anthranilcarbonsäure") $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**N-Äthyl-isatosäure-anhydrid** $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO\text{——}O}_{N(C_2H_5)\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-N-carbomethoxy-anthranilsäure oder N-Äthyl-N-carbäthoxy-anthranilsäure auf 170° (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3836). — Tafeln (durch Sublimation). F: 123—124°. Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther und Ligroin, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

**[6-Chlor-isatosäure]-anhydrid** $C_8H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-anthranilsäure und Phosgen (BASF, D. R. P. 231962; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 168). — Blätter (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 280°. Schwer löslich. — Gibt beim Erwärmen mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf 40—50° 6-Chlor-anthranilsäuremethylester.

**[N-Carboxymethyl-6-chlor-isatosäure]-anhydrid** („6-Chlor-isatoessigsäure") $C_{10}H_6O_5NCl = C_6H_3Cl\langle{}^{CO\text{————}O}_{N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Phosgen in alkal. Lösung bei 10° (BASF, D. R. P. 231962; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 168). — Pulver. — Gibt bei der Einw. von Methanol und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 3-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester.

**[6-Nitro-isatosäure]-anhydrid** $C_8H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phthalsäure-azid-(1) mit Chloroform oder Benzol (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1163, 1168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Bräunung). Löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser, Natronlauge oder Barytwasser 6-Nitro-anthranilsäure. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-anilin. Liefert bei längerem Kochen mit absol. Alkohol N-Carbäthoxy-6-nitro-anthranilsäure und 3-Nitro-anilin. Bei der Einw. von 2 Mol Anilin erhält man 6-Nitro-anthranilsäure-anilid.



3. ***2.3-Dioxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin], 2.3-Dioxo-phenmorpholin*** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**3-Oxo-2-oximino-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd, 2-Isonitroso-sulfazon** $C_8H_6O_4N_2S = C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Sulfazon (S. 273) mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (CLAASZ, *B.* **49**, 358; D. R. P. 288682; *C.* **1915** II, 1271; *Frdl.* **12**, 143). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 203° (Zers.). Löslich in warmem Wasser mit gelber Farbe, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Löslich in Alkalilaugen mit orangegelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad Dibenzthiazoxazin (Syst. No. 4687). Beim Sättigen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff bei 70—80° erhält man die Verbindung $C_{16}H_{18}O_8N_4S_5$ (S. 321). Beim Kochen mit verd. Salzsäure und Essigsäure entsteht 2-Oxalamino-benzol-sulfinsäure-(1). Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Eisen ein Ferrosalz, das sich an der Luft auf Wolle, Seide und eisengebeizter Baumwolle zu einem blauen Farbstoff oxydiert.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_8N_4S_5$ = $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C(OH)}_{SO_2\cdot C(SH)(NH\cdot OH)}$ —S— ${}^{(HO)C\cdot NH}_{(HO\cdot NH)(HS)C\cdot SO_2}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2-Isonitroso-sulfazon in verd. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bei 70—80° (Claasz, *B.* **49**, 363). — Krystallpulver. F: 126° (Zers.). Ist stark reibungselektrisch.

**3-Oxo-2-phenylhydrazono-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd bezw. 2-Benzolazo-3-oxy-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd, 2-Benzolazo-sulfazon** $C_{14}H_{11}O_3N_3S$ = $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot OH}_{SO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kuppeln von Sulfazon mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (Claasz, *B.* **45**, 747; vgl. Cl., *B.* **49**, 363). — Gibt beim Kochen mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung oder mit Phenylhydrazin in Xylol 2-Phenylhydrazino-3-oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd (Cl., *B.* **49**, 363).

**3-Oxo-2-[5-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd bezw. [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨5 azo 2⟩-[3-oxy-(benzo-1.4-thiazin)-1-dioxyd], [Naphthalinsulfonsäure-(1)]-⟨5 azo 2⟩-sulfazon** $C_{18}H_{13}O_6N_3S_2$ = $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot OH}_{SO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Sulfazon in Natronlauge (Claasz, *B.* **45**, 752; D. R. P. 255078; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 378). — Natriumsalz. Dunkelbraunes Pulver. Sehr leicht löslich. Färbt Wolle hell- bis braungelb, Seide goldgelb.

**3-Oxo-2-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)-hydrazono]-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd bezw. [Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)]-⟨7 azo 2⟩-[3-oxy-(benzo-1.4-thiazin)-1-dioxyd], [Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)]-⟨7 azo 2⟩-sulfazon** $C_{18}H_{13}O_7N_3S_2$ = $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot OH}_{SO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus diazotierter 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Sulfazon in alkal. Lösung (Claasz, *B.* **45**, 753; D. R. P. 255078; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 378). — Natriumsalz. Braunes Pulver. Färbt Wolle gelbbraun und Baumwolle violettbraun.

**Salicylsäure-⟨5 azo 4⟩-diphenyl-⟨4' azo 2⟩-sulfazon, Diphenyl-disazo-salicylsäure-sulfazon** $C_{27}H_{19}O_6N_5S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.*

I. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot NH}\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

II. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot OH}_{SO_2\cdot C\cdot N:N}\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Man kuppelt 1 Mol tetrazotiertes Benzidin mit 1 Mol Salicylsäure und 1 Mol Sulfazon in alkal. Lösung (Claasz, *B.* **45**, 752). — Dunkelbraunes Pulver. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in starken Alkalilaugen. — Färbt aus 10%igem Bade Baumwolle direkt goldorange.

**[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨6 azo 2⟩-sulfazon, Azobenzol-disulfonsäure-azo-sulfazon** $C_{20}H_{15}O_9N_5S_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Das

III. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot NH}\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

IV. $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot OH}_{SO_2\cdot C\cdot N:N}\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

Natriumsalz entsteht beim Versetzen von diazotierter Sulfanilsäure mit einer Lösung von 2-amino-benzolsulfonsaurem Natrium, nachfolgenden Diazotieren und Behandeln mit Sulfazon in alkal. Lösung (Claasz, *B.* **45**, 753). — Natriumsalz. Rotbraunes Pulver. Färbt Wolle rotorange und Seide lachsfarben.

**7-Nitro-3-oxo-2-oximino-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd** $C_8H_5O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Nitro-sulfazon und Natriumnitrit in verd. Essigsäure (Claasz, *B.* **49**, 359). — Hellgelbe Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 198° (unter Verpuffung). Leicht löslich in Eisessig und warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Ligroin. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färberische Eigenschaften: Cl.

$O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot C:N\cdot OH}$

4. *[2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid, [2-Methyl-cinchomeronsäure]-anhydrid* $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-cinchomeronsäure mit Essigsäureanhydrid (MUMM, HÜNEKE, *B.* 51, 158). Durch Sublimation von 6-Methyl-berberonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 542) im Vakuum bei 230° (M., H.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92°.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_9H_7O_3N$.

1. *3.4-Dioxo-5-phenyl-isoxazolidin* $C_9H_7O_3N$ = $\frac{OC——CO}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot NH}$.

**4-Imino-3-phenylimino-5-phenyl-isoxazolidin** bezw. **4-Amino-3-anilino-5-phenyl-isoxazol** $C_{15}H_{13}ON_3$ = $\frac{HN:C——C:N\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot NH}$ bezw. $\frac{H_2N\cdot C——C\cdot NH\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitroso-3-anilino-5-phenyl-isoxazol (S. 279) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (WIELAND, GMELIN, *A.* 375, 303). — Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 144°. F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Gasolin. — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung 5.3'-Diphenyl-[(1.2.3-triazolo)-4'.5':3.4-isoxazol] (Syst. No. 4696).

**4-Imino-3-[4-methoxy-phenylimino]-5-phenyl-isoxazolidin** bezw. **4-Amino-3-p-anisidino-5-phenyl-isoxazol** $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $\frac{HN:C——C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot NH}$ bezw. $\frac{H_2N\cdot C——C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitroso-3-p-anisidino-5-phenyl-isoxazol mit Zinkstaub und Eisessig bei 20—50° (WIELAND, GMELIN, *A.* 375, 306). — Nadeln (aus Benzol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther und heißem Benzol. — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure im Kältegemisch 5-Phenyl-3'-[4-methoxy-phenyl]-[(1.2.3-triazolo)-4'.5':3.4-isoxazol] (Syst. No. 4696). Bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat (s. u.).

Acetylderivat $C_{18}H_{17}O_3N_3 = C_{16}H_{14}O_2N_3(CO\cdot CH_3)$. *B.* Bei kurzem Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid (WIELAND, GMELIN, *A.* 375, 306). — Krystalle (aus Benzol). F: 168°.

2. *2.5-Dioxo-4-phenyl-oxazolidin, [α-Carboxyamino-phenylessigsäure]-anhydrid, [C-Phenyl-glycin-N-carbonsäure]-anhydrid* $C_9H_7O_3N$ = $\frac{C_6H_5\cdot HC——NH}{OC\cdot O\cdot CO}$.

**3-Methyl-5-oxo-2-thion-4-phenyl-thiazolidin** $C_{10}H_9ONS_2$ = $\frac{C_6H_5\cdot HC——N\cdot CH_3}{OC\cdot S\cdot CS}$. *B.* Aus α-Methylamino-phenylessigsäureäthylester und Schwefelkohlenstoff in absol. Äther (FOURNEAU, VILA, *Bl.* [4] 9, 986). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Löslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° α-Methylamino-phenylessigsäureamid. Geht beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad in α-[Methyl-dithiocarboxy-amino]-phenylessigsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 595) über.

3. *2.4-Dioxo-5-phenyl-oxazolidin, Lactam der Aminoformyl-mandelsäure* $C_9H_7O_3N$ = $\frac{OC——NH}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Phenyl-pseudohydantoin durch Einw. von verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (TRAUBE, ASCHER, *B.* 46, 2082). — Blättchen (aus Wasser). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Ligroin und Benzol. — Wird durch Kochen mit Barytwasser in Mandelsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten.

**4-Oxo-2-imino-5-phenyl-oxazolidin, 5-Phenyl-pseudohydantoin** $C_9H_8O_2N_2$ = $\frac{OC——NH}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C:NH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Mandelsäureäthylester mit Guanidin in Alkohol (TRAUBE, ASCHER, *B.* 46, 2082). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 256—257° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 2.4-Dioxo-5-phenyl-oxazolidin. — $C_9H_8O_2N_2 + HNO_3$. Krystalle. Zersetzt sich bei 133°.

4. *Anhydro-[N-glykoloyl-anthranilsäure]* $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N-Chloracetyl-anthranilsäure mit Soda-Lösung (J. D. Riedel, *C.* **1912** I, 1773). — Rötliche Blättchen (aus Wasser). F: 200°. — Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit verd. Salzsäure N-Glykoloyl-anthranilsäure.

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$

5. *[2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid, [2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure]-anhydrid* $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure bei der Sublimation im Vakuum bei 220° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Mumm, Hüneke, *B.* **50**, 1577). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol. — Beim Einleiten von Ammoniak in die heiße benzolische Lösung erhält man das Ammoniumsalz des 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-amids-(4). Bei der Einw. von kaltem absolutem Alkohol entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4).

## 4. O.N-Äthylen-phthalamidsäure, Anhydro-[N-(β-oxy-äthyl)-phthalamidsäure] $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO\cdot O\cdot CH_2\end{smallmatrix}$

**Anhydro-[N-(β-mercapto-äthyl)-phthalamidsäure]** $C_{10}H_9O_2NS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO—S—CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht als Hydrobromid beim Erwärmen von N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad (Gabriel, Colman, *B.* **45**, 1650); aus Thiocarbamidsäure-S-[β-phthalimido-äthylester] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 369) oder N-[β-Rhodan-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) (G., C., *B.* **45**, 1651); neben wenig N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen von Äthylxanthogensäure-[β-phthalimido-äthylester] mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad (G., C., *B.* **45**, 1646). — Krystalle (aus Alkohol) F: 147° (G., C.). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (G., C.). Löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol (G., C.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (Mylius, *B.* **49**, 1097 Anm.). — Bei längerem Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad erhält man N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid (G., C.). Zerfällt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in Phthalsäure und β-Amino-äthylmercaptan (G., C.). — Salze: G., C. — $C_{10}H_9O_2NS + HCl$. Säulen (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). — $C_{10}H_9O_2NS + HBr$. Tafeln oder Prismen (aus Alkohol), Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 218—218,5° (Zers.). — $2C_{10}H_9O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. — $KC_{10}H_8O_2NS$. Blättchen (aus Alkohol). — Pikrat. Stäbchen (aus Alkohol). F: 181—181,5°.

**Anhydro-[N-methyl-N-(β-mercapto-äthyl)-phthalamidsäure]** $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\\CO—S—CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Anhydro-[N-(β-mercapto-äthyl)-phthalamidsäure] mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Gabriel, Colman, *B.* **45**, 1651). — Das Hydrojodid gibt beim Eindampfen mit Natronlauge auf dem Wasserbad N-Methyl-N-[β-mercapto-äthyl]-phthalamidsäure. Beim Erhitzen des Hydrojodids mit 20%iger Salzsäure auf 170° erhält man β-Methylamino-äthylmercaptan-hydrochlorid und Phthalsäure. — $C_{11}H_{11}O_2NS + HI$. Krystalle. Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 221—222°. Wird an der Luft trübe. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189°.

**Anhydro-[N-nitroso-N-(β-mercapto-äthyl)-phthalamidsäure]** $C_{10}H_8O_3N_2S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(NO)\cdot CH_2\\CO—S—CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Hydrobromid der Anhydro-[N-(β-mercapto-äthyl)-phthalamidsäure], Natriumnitrit und verd. Essigsäure (Gabriel, Colman, *B.* **45**, 1648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Acetylen und andere Produkte.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_3N$.

1. *O.N-Trimethylen-phthalamidsäure, Anhydro-[N-(γ-oxy-propyl)-phthalamidsäure]* $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO—O—CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$

**Anhydro-[N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure]** $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO—S—CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben der Verbindung $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ (S. 324) beim Erwärmen von Äthylxanthogensäure-[γ-phthalimido-propylester] (Ergw. Bd.

XX/XXII, S. 370) mit rauchender (bei 2° gesättigter) Bromwasserstoffsäure auf 70—80° (MYLIUS, *B.* 49, 1092). — Das Hydrobromid geht beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung in die Verbindung $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ und N-[γ-Mercapto-propyl]-phthalimid über. Die wäßr. Lösung der Salze gibt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen rasch N-[γ-Mercapto-propyl]-phthalimid. — $C_{11}H_{11}O_2NS + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 203—204°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}O_2NS + HBr$. Tafeln (aus Alkohol + Essigester). F: 216—217° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens). Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{10}O_2NS$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. F: 192—193°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 159—160° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ (vielleicht $\left[\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N \\ S\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C- \end{matrix}\right]_2 O$). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (MYLIUS, *B.* 49, 1093). — *B.* Neben dem Hydrobromid der Anhydro-[N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure] beim Erwärmen von Äthylxanthogensäure-[γ-phthalimido-propylester] mit rauchender (bei 2° gesättigter) Bromwasserstoffsäure auf 70—80° (M.). Neben N-[γ-Mercapto-propyl]-phthalimid beim Behandeln des Hydrobromids der Anhydro-[N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure] mit Natriummethylat-Lösung (M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 156—157°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton und Alkohol, sehr schwer in Methanol. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Jod-Lösung Bis-[γ-phthalimido-propyl]-disulfid. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf ca. 153° Phthalsäure und γ-Mercapto-propylamin-hydrochlorid. Beim Stehenlassen mit bei 2° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhält man das Hydrobromid der Anhydro-[N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure].

**Anhydro-[N-nitroso-N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure]** $C_{11}H_{10}O_3N_2S = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N(NO)\cdot CH_2\\CO—S—CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid der Anhydro-[N-(γ-mercapto-propyl)-phthalamidsäure], Kaliumnitrit und Essigsäure (MYLIUS, *B.* 49, 1093). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 121—122° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Ligroin. — Wird von warmer Kalilauge unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt.

2. ***Anhydro-[N-(β-oxy-propyl)-phthalamidsäure]*** $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO\cdot O—CH\cdot CH_3\end{matrix}$

**Anhydro-[N-(β-mercapto-propyl)-phthalamidsäure]** $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO—S—CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Neben Phthalsäure beim Kochen von Thiokohlensäure-O-äthylester-S-[β-phthalimido-isopropylester] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 370) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (MYLIUS, *B.* 49, 1097). — Prismen (aus Essigester), Tafeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Petroläther und Ligroin. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. — Beim Kochen mit Wasser entsteht N-[β-Mercapto-propyl]-phthalimid. — $C_{11}H_{11}O_2NS + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. — $C_{11}H_{11}O_2NS + HBr$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 219° bis 220°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{10}O_2NS$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Platten. F: 211° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 167°.

**Anhydro-[N-methyl-N-(β-mercapto-propyl)-phthalamidsäure]** $C_{12}H_{13}O_2NS = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\\CO—S—CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid bildet sich beim Erhitzen von Anhydro-[N-(β-mercapto-propyl)-phthalamidsäure] mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (MYLIUS, *B.* 49, 1098). — Das Hydrojodid zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser und überschüssiger Kalilauge. — Hydrojodid. Prismen (aus Methanol + Essigester). F: 201° bis 202°. — Pikrat $C_{12}H_{13}O_2NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol.

**Anhydro-[N-nitroso-N-(β-mercapto-propyl)-phthalamidsäure]** $C_{11}H_{10}O_3N_2S = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N(NO)\cdot CH_2\\CO—S—CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid oder Hydrobromid der Anhydro-[N-(β-mercapto-propyl)-phthalamidsäure] und Kaliumnitrit in saurer Lösung (MYLIUS, *B.* 49, 1098). — Tafeln (aus Essigester). F: 145—146°. Sehr leicht löslich in Aceton. — Wird von heißer Kalilauge unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt.

6. **Anhydro-[N-(α-oxy-isovaleryl)-anthranilsäure]** $C_{12}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N-[α-Brom-isovaleryl]-anthranilsäure mit Natriumdicarbonat-Lösung (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1773). — Blättchen (aus Wasser). F: 181°. Beständig gegen siedende Soda-Lösung. — Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit Salzsäure N-[α-Oxy-isovaleryl]-anthranilsäure.

$C_6H_4\begin{matrix}—CO\cdot O\\—NH\cdot CO\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH(CH_3)_2$

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_5O_3N$.

1. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-isoxazolin*** $C_9H_5O_3N = \begin{matrix}OC—C\cdot C_6H_5\\OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$.

*A. Funktionelle Derivate.*

a) Derivate des 5-Oxo-4-imino-3-phenyl-isoxazolins.

**5-Oxo-4-[4-dimethylamino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C—C\cdot C_6H_5\\OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$ *(S. 269)*. *B.* Beim Umsetzen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit p-Nitroso-dimethylanilin in heißem Alkohol (A. MEYER, *A. ch.* [9] 1, 283). — Schwarzviolette Nadeln (aus Aceton). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Benzol und Essigester. — Wird beim Erwärmen mit Eisessig sowie bei längerem Kochen mit Alkohol zersetzt. Bei kurzem Aufbewahren der violetten Lösung in konz. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 40—45° tritt Spaltung in Benzonitril, 4-Amino-dimethylanilin und Kohlendioxyd ein.

**5-Oxo-4-[4-methyläthylamino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{18}H_{17}O_2N_3 = \begin{matrix}(CH_3)(C_2H_5)N\cdot C_6H_4\cdot N:C—C\cdot C_6H_5\\OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1678; *A. ch.* [9] **1**, 285). — Blauschimmernde, schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Aceton; wird durch Alkalilaugen zersetzt; die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich beim Erwärmen oder beim Zufügen von Wasser (M., *C. r.* **152**, 1678).

**5-Oxo-4-[4-diäthylamino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{19}H_{19}O_2N_3 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C—C\cdot C_6H_5\\OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1678; *A. ch.* [9] **1**, 285). — Stahlgraue Nadeln. F: 117° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Aceton und Äther mit violetter Farbe. — Wird durch Alkalilaugen zersetzt. Die purpurviolette Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich beim Erwärmen oder Zufügen von Wasser (M., *C. r.* **152**, 1678).

**5-Oxo-4-[4-anilino-phenylimino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{21}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C—C\cdot C_6H_5\\OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1678; *A. ch.* [9] **1**, 285). — Grünschimmernde, schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Aceton; wird durch Alkalilaugen zersetzt; die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich beim Erwärmen sowie beim Zufügen von Wasser (M., *C. r.* **152**, 1678).

**5-Oxo-4-[3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{14}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C=\!=C—N=\!=C—C\cdot C_6H_5\\HN\cdot N:C\cdot CH_3\quad OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1678; *A. ch.* [9] **1**, 290). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 140°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther, Aceton und Chloroform mit roter Farbe. — Wird in wasserhaltigen Lösungsmitteln, schnell bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien, hydrolysiert. Auch die rote Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich beim Erwärmen oder Zufügen von Wasser.

**5-Oxo-4-[1-phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{20}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C=\!=C—N=\!=C—C\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\quad OC\cdot O\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 1-Phenyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol in siedendem Alkohol (A. MEYER,

*C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 291). — Hellorangebraune Nadeln (aus Aceton). F: 157° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Aceton, leicht in Chloroform mit roter Farbe. Löslich in Alkalilaugen mit violetter, in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung mit roter Farbe.

**5-Oxo-4-[3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{19}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}C{-\!-}N{=\!=}C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \quad OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Nitroso-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 292). — Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 99° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther, Chloroform und Aceton mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit unbeständiger roter Farbe.

**5-Oxo-4-[3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{25}H_{18}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}C{-\!-}N{=\!=}C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Nitroso-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol *(Hptw. Bd. XXIII, S. 189)* in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 292). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die rasch in Orangerot übergeht.

**5-Oxo-4-antipyrylimino-3-phenyl-isoxazolin** $C_{20}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{array}{l} OC{-\!-\!-\!-}C{-\!-}N{=\!=}C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \quad OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Nitroso-antipyrin in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 294). Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Amino-antipyrin in Alkohol (M., *C. r.* **154**, 1513). — Eigenschaften: M., *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 294. Scharlachrote Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 147—148° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol mit roter Farbe. Löslich in alkoh. Alkalilauge mit purpurroter Farbe, die schnell in Gelb übergeht. Die orangegelben Lösungen in konz. Salzsäure und Schwefelsäure entfärben sich in der Hitze infolge von Hydrolyse.

**5-Oxo-4-[1-p-tolyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolin** $C_{21}H_{18}O_3N_4$ = $\begin{array}{l} OC{-\!-\!-\!-}C{-\!-}N{=\!=}C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \quad OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 1-p-Tolyl-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) in siedendem Alkohol (MEYER, *C. r.* **152**, 1680; *A. ch.* [9] **1**, 295). — F: 152° (Zers.). Verhält sich ähnlich der vorangehenden Verbindung.

### b) 5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin.

**5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin, 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolon-(5)** $C_9H_6O_3N_2$ = $\begin{array}{l} HO\cdot N:C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 269)*. *B.* Beim Behandeln von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **154**, 1513; *A. ch.* [9] **1**, 321). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure Benzylamin, mit Zink und Essigsäure hauptsächlich Benzonitril und Benzylamin (M., *Bl.* [4] **15**, 611). Gibt beim Kochen mit Soda-Lösung bis zur Entfärbung und Eintragen des Reaktionsgemisches in gekühlte Schwefelsäure 4-Phenyl-furazan-carbonsäure-(3) *(Hptw. Bd. XXVII, S. 710)* (NUSSBERGER, *B.* **25**, 2163).

**5-Oxo-4-methyloximino-3-phenyl-isoxazolin** $C_{10}H_8O_3N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot N:C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 270)*. Liefert beim Kochen mit Natronlauge bis zur Entfärbung und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure 4-Phenyl-furazan-carbonsäure-(3) (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 76).

### c) Derivate des 5-Oxo-4-hydrazono-3-phenyl-isoxazolins.

**5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin bezw. 4-Benzolazo-5-oxy-3-phenyl-isoxazol bezw. 4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolon-(5)** $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot HC{-\!-}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 270)*. *B.* Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit Phenylhydrazin

in Alkohol, Äther, Chloroform oder Essigsäure + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **154**, 1512; *A. ch.* [9] **1**, 316). Beim Zufügen von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung zu einer alkal. Lösung von Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 4647) bei 0° (M., *C. r.* **150**, 1767). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwerer in Benzol mit hellgelber Farbe (M., *A. ch.* [9] **1**, 302). Löslich in Natriumäthylat-Lösung sowie in alkoh. Kalilauge unter Bildung der dunkelgelben Alkalisalze (M., *A. ch.* [9] **1**, 302). — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther 5-Oxo-4-methylphenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin (s. u.) und eine leichter lösliche, isomere Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N_3$ [blaßgelbe Nadeln; F: 88°] (M., *A. ch.* [9] **1**, 327). — $C_{15}H_{11}O_2N_3 + SnCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzt sich gegen 130°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; wird durch Wasser zerlegt (M., *C. r.* **156**, 717; *A. ch.* [9] **1**, 303).

**5-Oxo-4-[3-nitro-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{15}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zufügen von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 305). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton oder Benzol). F: 200—201° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

**5-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{15}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 143) mit Hydroxylamin in Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 305). Beim Zufügen von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (M., *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 305). Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (M., *C. r.* **154**, 1512; *A. ch.* [9] **1**, 318). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224—225° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton; löslich in alkoh. Alkalilaugen sowie in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangegelber Farbe (M., *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 305).

**5-Oxo-4-methylphenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin** $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **154**, 1512; *A. ch.* [9] **1**, 318). Beim Behandeln von 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin mit Diazomethan in Äther, neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 88° (M., *A. ch.* [9] **1**, 327). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 148°. Leicht löslich in Äther und Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig in der Kälte; unlöslich in Alkalilaugen (M., *C. r.* **154**, 1512; *A. ch.* [9] **1**, 319).

**5-Oxo-4-o-tolylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin** (**Toluol-⟨2 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zufügen von o-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 306). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit hellgelber Farbe. — Gibt mit Zinnchlorid einen dunkelorangegelben Niederschlag. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

**5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin** (**Toluol-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 306). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 177—178° (Zers.). Sehr schwer löslich in Eisessig. — Gibt mit Zinnchlorid in Benzol-Lösung einen hellroten Niederschlag. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangegelber Farbe.

**5-Oxo-4-[3-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 307). — Hellgelbe Nadeln

(aus Eisessig). F: 205—206° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

**5-Oxo-4-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin ([3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)])** $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 307). — Dunkelorangegelbe, hygroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 213—215° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

**5-Oxo-4-phenylbenzylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin** $C_{22}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit α-Benzyl-phenylhydrazin in Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **154**, 1512; *A. ch.* [9] **1**, 319). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Unlöslich in Alkalilaugen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**5-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin (m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)])** $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zufügen einer Lösung von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 308). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 187° (Zers.). — Die gelbe Lösung in Benzol gibt mit Zinnchlorid einen orangeroten Niederschlag. Die Lösungen in Alkalilaugen sind gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

**5-Oxo-4-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin (Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)])** $C_{18}H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 308). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Benzol) vom Schmelzpunkt 215—216° (Zers.) oder gelbe Nadeln (aus der Lösung der roten Form in alkoh. Kalilauge durch Salzsäure oder Kohlendioxyd gefällt). Die gelbe Form ist etwas leichter löslich als die rote. Löslich in Pyridin mit gelber, in Trichloressigsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Gibt mit Zinnchlorid einen roten Niederschlag.

**5-Oxo-4-α-naphthylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin (Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)])** $C_{19}H_{13}O_2N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen bei Anwendung von α-Naphthalin-diazoniumchlorid (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 309). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 172—173° (Zers.). Schwer löslich in Benzol mit orangegelber Farbe. — Die Lösung in Chloroform gibt mit Zinnchlorid einen violettroten Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

**5-Oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin (Naphthalin-⟨2 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)])** $C_{19}H_{13}O_2N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. MEYER, *C. r.* **152**, 611; *A. ch.* [9] **1**, 310). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202—203° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe. Liefert eine ziegelrote Additionsverbindung mit Zinnchlorid.

**5-Oxo-4-semicarbazono-3-phenyl-isoxazolin** $C_{10}H_8O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Umsetzen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **154**, 1513; *A. ch.* [9] **1**, 321). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 230—232°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Essigester.

**5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 270*). *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in eine Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 612; *A. ch.* [9] **1**, 310). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 245° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure sowie in Alkalilaugen mit gelber Farbe.

**5-Oxo-4-[3-carboxy-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. MEYER, *C. r.* **152**, 612; *A. ch.* [9] **1**, 311). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 260° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**5-Oxo-4-[4-carboxy-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (A. MEYER, *C. r.* **152**, 612; *A. ch.* [9] **1**, 311). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt gegen 290° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**5-Oxo-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{15}H_{11}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von diazotierter Sulfanilsäure auf eine alkal. Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1992; *Bl.* [4] **13**, 1034). — $NaC_{15}H_{10}O_5N_3S + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Färbt Seide aus essigsaurem Bad goldgelb.

**5-Oxo-4-[5-sulfo-2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[m-Xylol-sulfonsäure-(4)]-⟨6 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazazolon-(5)]**) $C_{17}H_{15}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von diazotierter 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1993; *Bl.* [4] **13**, 1034). — $NaC_{17}H_{14}O_5N_3S + 2H_2O$. Orangegelbes Krystallpulver (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bad dunkelorangegelb.

**5-Oxo-4-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{19}H_{13}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen bei Anwendung von diazotierter Naphthionsäure (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1993; *Bl.* [4] **13**, 1035). — $NaC_{19}H_{12}O_5N_3S + 2H_2O$. Dunkelorangebraune Blättchen (aus angesäuertem verdünntem Alkohol). Die wäßr. Lösung ist orangefarben. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bad braunrot.

**5-Oxo-4-[6.8-disulfo-naphthyl-(2)-hydrazono]-3-phenyl-isoxazolin** (**[Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)]-⟨7 azo 4⟩-[3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{19}H_{13}O_8N_3S_2$ = $(HO_3S)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen bei Anwendung von diazotierter Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1993; *Bl.* [4] **13**, 1035). — $Na_2C_{19}H_{11}O_8N_3S_2 + 2H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus angesäuertem verdünntem Alkohol). Färbt Wolle und Seide orangegelb.

**Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)]-[diphenylen-(4.4')-dihydrazin]** (**Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-3-phenyl-isoxazolon-(5)]**) $C_{30}H_{20}O_4N_6$ = $C_6H_5\cdot C$—$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot O\cdot CO$ … $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zufügen einer Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 612; *A. ch.* [9] **1**, 312). — Rote, mikroskopische Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). Zersetzt sich oberhalb

300°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Anilin mit gelber Farbe. — Gibt mit Zinnchlorid eine violette Additionsverbindung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

**Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)]-[3.3′-dimethyl-diphenylen-(4.4′)-dihydrazin] ([3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-3-phenyl-isoxazolon-(5)])**

$C_{32}H_{24}O_4N_6$ = $C_6H_5·C$——$C:N·NH·C_6H_3(CH_3)·C_6H_3(CH_3)·NH·N:C$——$C·C_6H_5$
N·O·CO    OC·O·N
bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von 3.3′-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) (A. MEYER, *A. ch.* [9] **1**, 313). — Carminrote Krystalle.

**Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)]-[3.3′-dimethoxy-diphenylen-(4.4′)-dihydrazin] ([3.3′-Dimethoxy-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-3-phenyl-isoxazolon-(5)])**

$C_{32}H_{24}O_6N_6$ = $C_6H_5·C$——$C:N·NH·C_6H_3(O·CH_3)·C_6H_3(O·CH_3)·NH·N:C$——$C·C_6H_5$
N·O·CO    OC·O·N
bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen bei Anwendung von 3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) (A. MEYER, *A. ch.* [9] **1**, 313). — Violettrote Krystalle. Sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichvioletter Farbe.

**{4-[5-Oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)-hydrazino]-diphenyl}-⟨4′ azo 5⟩-salicylsäure ([3-Phenyl-isoxazolon-(5)]-⟨4 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 5⟩-salicylsäure)**

$C_{28}H_{19}O_5N_5$ = $HO_2C·C_6H_3(OH)·N:N·C_6H_4·C_6H_4·NH·N:C$——$C·C_6H_5$
OC·O·N
bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhält das Natriumsalz, wenn man 1 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit 1 Mol diazotiertem Benzidin kuppelt und nach einigen Stunden 1 Mol salicylsaures Natrium zufügt (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1994; *Bl.* [4] **13**, 1037). — Natriumsalz. Dunkelbraunes Pulver. Schwer löslich; die Lösungen sind orangefarben. Färbt Baumwolle hellorange.

**{4-[5-Oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)-hydrazino]-diphenyl}-⟨4′ azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] ([3-Phenyl-isoxazolon-(5)]-⟨4 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)])** $C_{31}H_{22}O_5N_6S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhält das Natriumsalz, wenn man 1 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in essigsaurer oder alkalischer Lösung mit 1 Mol diazotiertem Benzidin kuppelt und nach einigen Stunden 1 Mol naphthionsaures Natrium zufügt (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1993; *Bl.* [4] **13**, 1036). — Natriumsalz. Dunkelrot. Wird bei Einw. von Säuren blau. Färbt Baumwolle scharlachrot.

$NH_2$
·N:N·⟨ ⟩—⟨ ⟩·NH·N:C——C·$C_6H_5$
OC·O·N
$SO_3H$

**{4-[5-Oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)-hydrazino]-3.3′-dimethyl-diphenyl}-⟨4′ azo 7⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] ([3-Phenyl-isoxazolon-(5)]-⟨4 azo 4⟩-[3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′ azo 7⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)])** $C_{33}H_{26}O_9N_6S_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Kuppeln von diazotiertem o-Tolidin mit 1 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 1 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in saurem Medium (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1994; *Bl.* [4] **13**, 1036). — Natriumsalz. Rötlichviolettes Pulver. Wird bei Einw. von konz. Schwefelsäure blau. Färbt Baumwolle dunkelviolett.

HO $NH_2$ $CH_3$ $CH_3$
$HO_3S$· ·N:N·⟨ ⟩—⟨ ⟩·NH·N:C——C·$C_6H_5$
·$SO_3H$ OC·O·N

**{4-[5-Oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl}-⟨4′ azo 2(?)⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)] ([3-Phenyl-isoxazolon-(5)]-⟨4 azo 4⟩-[3.3′-dimethoxy-diphenyl]-⟨4′ azo 2(?)⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)])** $C_{33}H_{26}O_{11}N_6S_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Kuppeln von diazotiertem 3.3′-Dimethoxy-benzidin mit je 1 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und des Kaliumsalzes von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) in alkal. Medium (A. MEYER, *C. r.* **156**, 1994; *Bl.* [4] **13**, 1037). — Natriumsalz. Färbt Seide und Wolle aus saurem Bad, ungebeizte Baumwolle aus neutralem Bad violett.

$H_2N$ OH O·$CH_3$ O·$CH_3$
·(?)N:N·⟨ ⟩—⟨ ⟩·NH·N:C——C·$C_6H_5$
·$SO_3H$ OC·O·N
$HO_3S$

**[1 - Phenyl - 5 - oxo - 2.3 - dimethyl - pyrazolidyliden - (4)] - [5 - oxo - 3 - phenyl-isoxazolinyliden - (4)] - hydrazin (Antipyrin - ⟨4 azo 4⟩ - [3 - phenyl - isoxazolon - (5)])** $C_{20}H_{17}O_3N_5$ = $\begin{matrix} OC & —— & C:N & —— & N:C & —— & C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 & & & & OC \cdot O \cdot N & & \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zufügen einer Lösung von diazotiertem 4-Amino-antipyrin zu einer Lösung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in verd. Alkalilauge + Natriumacetat (A. MEYER, *C. r.* **152**, 612; *A. ch.* [9] **1**, 312). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 196—197° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, leicht in Chloroform; die Lösungen sind orangefarben. — Gibt mit Zinnchlorid einen gelben Niederschlag. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

*B. Derivate des 4.5-Dioxo-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolins.*

**5 - Oxo - 4 - oximino - 3 - [4 - brom - phenyl] - isoxazolin, 4 - Isonitroso - 3 - [4-brom-phenyl]-isoxazolon-(5)** $C_9H_5O_3N_2Br$ = $\begin{matrix} HO \cdot N:C & —— & C \cdot C_6H_4Br \\ OC \cdot O \cdot N & & \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution der Salze vgl. HANTZSCH, *B.* **42**, 979. — *B.* Beim Behandeln von 3-[4-Brom-phenyl]-isoxazolon-(5) mit salpetriger Säure (HA., HEILBRON, *B.* **43**, 68). — Gelbliche Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Die gelbe wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 166° (HA., HEI.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol mit roter Farbe, leichter in Aceton, Äther und Benzol mit gelber Farbe; aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unzersetzt fällbar (HA., HEI.). Absorptionsspektren des freien Oxims und seiner Salze in verschiedenen Lösungsmitteln: HA., HEI., *B.* **43**, 78. Elektrische Leitfähigkeit des Lithium- und Kaliumsalzes in Methanol und Aceton: LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* **87**, 572; des Kaliumsalzes in Methanol: LI., BECK, *Helv.* **2**, 142. Die Salze sind in alkoh. Lösung ziemlich beständig; in wäßr. Lösung werden sie langsam, in alkal. Lösung rasch zersetzt (HA., HEI., *B.* **43**, 69).

Salze: HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 69ff.

$NH_4C_9H_4O_3N_2Br$. Orangefarbene Nadeln. — $LiC_9H_4O_3N_2Br$. Gelb. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Essigester sind carminrot, die Lösung in Pyridin ist violett. — $NaC_9H_4O_3N_2Br$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Bildet an feuchter Luft ein hellrosa Monohydrat, welches bei 60° das Wasser verliert. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Pyridin mit tiefvioletter Farbe. — Saures Kaliumsalz. Goldgelb. — $KC_9H_4O_3N_2Br$. Existiert in 2 Formen: Rosa Krystalle (aus Aceton) oder rotviolette Nadeln (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Methanol). Die Lösungen in Aceton, Essigester und Pyridin sind blauviolett. — Saures Rubidiumsalz. Goldgelb. — $RbC_9H_4O_3N_2Br$. Existiert in mehreren polychromen Formen (rosa, blau und violett), die sich ineinander umwandeln lassen. Alle Formen lösen sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Phenol und Pyridin leichter als die Kaliumsalze. Die Lösungen in Aceton und Essigester sind violettblau, die Lösung in Pyridin ist blau. — $CsC_9H_4O_3N_2Br$. Existiert in einer stabilen rosa Form (aus Alkohol) und einer blauvioletten Form (Nadeln aus Methanol), die in festem Zustand allmählich in die rosa Form übergeht. Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln sind rein blau. — $AgC_9H_4O_3N_2Br$. Existiert in mehreren polychromen Formen (rosa, orange, blau und braun); die orangefarbene Form ist deutlich krystallinisch. — $AgC_9H_4O_3N_2Br + H_2O$. Carminrote Krystalle. Schwer löslich, außer in Pyridin. Aus der anfänglich blauen Lösung in Aceton fällt rasch die wasserfreie orangefarbene Form aus. — $AgC_9H_4O_3N_2Br + NH_3$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz beim Aufbewahren an der Luft. Rosa. Verliert beim Erwärmen alles Ammoniak. — $AgC_9H_4O_3N_2Br + 2NH_3$. Tiefblau. — Magnesiumsalz. Orangefarbene Krystalle. Löslich in Pyridin mit orangeroter Farbe. — Calciumsalz. Orangefarben. Löslich in Pyridin mit carminroter Farbe. — $Ba(C_9H_4O_3N_2Br)_2$. Orangefarben. Fast unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. — $Ba(C_9H_4O_3N_2Br)_2 + 4H_2O$. Rote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln mit roter Farbe. — $Zn(C_9H_4O_3N_2Br)_2$. Hellgelbe Krystalle. Löslich in Pyridin mit orangebrauner Farbe. — Mercuro- und Mercurisalz sind gelb, löslich mit orangeroter Farbe in Aceton, mit orangegelber Farbe in Phenol und mit carminroter Farbe in Pyridin. — Thalliumsalz. Fleischfarben. — Bleisalz. Hellrosa.

Die Verbindungen der Alkalisalze mit Phenol $KC_9H_4O_3N_2Br + C_6H_6O$, $RbC_9H_4O_3N_2Br + C_6H_6O$ und $CsC_9H_4O_3N_2Br + C_6H_6O$ sind hellrot. — Verbindung des Silbersalzes mit Acetonitril $AgC_9H_4O_3N_2Br + C_2H_3N$. Carmoisinrote Krystalle. Wird beim Erwärmen mit Alkohol zerlegt. — Salz des Methylamins $CH_5N + C_9H_5O_3N_2Br$. Rosa. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in Chloroform. — Salz des Dimethylamins. Lachsrot. Löst sich auch in Chloroform mit hellroter Farbe. — Salz des Trimethylamins $C_3H_9N + C_9H_5O_3N_2Br$. Violett. Löslich in Chloroform und Benzol mit rotvioletter Farbe. — Tetramethylammoniumsalz $C_4H_{12}N \cdot C_9H_4O_3N_2Br$. Tiefblauviolette Blättchen. Löslich in Aceton, Essigester und Pyridin mit rein blauer Farbe. — Salz des Äthylamins. Rosa. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in Chloroform. — Salz des Diäthylamins $C_4H_{11}N + C_9H_5O_3N_2Br$. Löst sich

auch in Chloroform mit hellroter Farbe. — Salz des Triäthylamins $C_6H_{15}N + C_9H_5O_3N_2Br$. Blauviolett. Löslich in Chloroform und Benzol mit rotvioletter Farbe. — Tetraäthylammoniumsalz. Himmelblaue Blättchen. Löslich in Aceton und Pyridin mit rein blauer Farbe. — Salz des Propylamins. Rosa. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in Chloroform. — Salz des Dipropylamins $C_6H_{15}N + C_9H_5O_3N_2Br$. Orange. Löst sich in Chloroform mit hellroter Farbe. — Salz des Tripropylamins $C_9H_{21}N + C_9H_5O_3N_2Br$. Rot. — Tetrapropylammoniumsalz. Himmelblaue Blättchen. Löslich in Aceton, Benzol und Pyridin mit rein blauer Farbe. — Salz des Benzylamins. Rosa. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in Chloroform. — Salz des Dibenzylamins. Fleischfarbener Niederschlag oder rote Krystalle (aus Chloroform oder Pyridin). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform mit roter, in Pyridin mit violetter Farbe. — Pyridinsalz $C_5H_5N + C_9H_5O_3N_2Br$. Gelblich, undeutlich krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Pyridin mit gelber Farbe. — Silberdipyridinsalz $2C_5H_5N + AgC_9H_4O_3N_2Br$. Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in Pyridin ist in dünner Schicht blau, in dicker Schicht rot. Wird beim Erwärmen mit Alkohol oder Aceton unter Pyridinverlust rosa. — Picolinsalz $C_6H_7N + C_9H_5O_3N_2Br$. Gelblich. Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln.

**5-Oxo-4-methyloximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolin** $C_{10}H_7O_3N_2Br$ = $CH_3 \cdot O \cdot N:C$——$C \cdot C_6H_4Br$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Aus dem Silbersalz des 5-Oxo-4-oximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolins beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* 43, 74). — Gelbliche Krystalle. F: 129° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in Lösung leicht.

**5-Oxo-4-acetyloximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolin** $C_{11}H_7O_4N_2Br$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C$——$C \cdot C_6H_4Br$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Aus dem Silbersalz des 5-Oxo-4-oximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolins beim Übergießen mit einer äther. Lösung von Acetylchlorid (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* 43, 74). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 161° (Zers.).

**5-Oxo-4-benzoyloximino-3-[4-brom-phenyl]-isoxazolin** $C_{16}H_9O_4N_2Br$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C$——$C \cdot C_6H_4Br$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* 43, 75). — Zersetzt sich bei 167°.

2. ***2.5-Dioxo-4-phenyl-oxazolin*** $C_9H_5O_3N$ = $C_6H_5 \cdot C$══$N$ / $OC \cdot O \cdot CO$.

**2-p-Tolylimino-5-oximino-4-phenyl-thiazolin** bezw. **5-Nitroso-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{13}ON_3S$ = $C_6H_5 \cdot C$══$N$ / $HO \cdot N:C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C$——$N$ / $ON \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid (S. 280) mit Isoamylnitrit auf ca. 50° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] 87, 55). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Wird beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Liefert bei der Einw. von heißer Natronlauge neben geringen Mengen Schwefelwasserstoff und p-Tolylsenföl Kohlendioxyd und reichliche Mengen Ammoniak, Rhodanwasserstoffsäure, Benzoesäure und p-Toluidin sowie eine Verbindung, die beim Benzoylieren N-Benzoyl-N-cyan-p-toluidin gibt. — Hydrochlorid. Rote Nadeln. — $AgC_{16}H_{12}ON_3S$. Rot, undeutlich krystallinisch. Sehr zersetzlich. Verpufft bei raschem Erhitzen.

**2-p-Tolylimino-5-phenylhydrazono-4-phenyl-thiazolin** bezw. **5-Benzolazo-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{22}H_{18}N_4S$ = $C_6H_5 \cdot C$══$N$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C \cdot S \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C$——$N$ / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \cdot S \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit diazotiertem Anilin (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] 87, 60). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 191°. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und heißem Eisessig, schwerer in Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Ligroin. — Ist beständig gegen warme konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure. — Hydrochlorid. Dunkelviolettrote, grünschimmernde Nadeln. F: 184° (Zers.). Wird durch Wasser zerlegt.

**2-p-Tolylimino-5-[4-nitro-phenylhydrazono]-4-phenyl-thiazolin bezw. [4-Nitro-benzol] - ⟨1 azo 5⟩ - [2 - p - toluidino - 4 - phenyl - thiazol]** $C_{22}H_{17}O_2N_5S$ =

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\text{—}C(C_6H_5)\text{=}N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{=}C(C_6H_5)\text{—}N\text{=}C(\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] 87, 61). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 245° (Zers.). — Hydrochlorid. Dunkelviolettrote, grünschimmernde Nadeln. F: ca. 250°.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_3N$.

1. ***3-Phenyl-4-formyl-isoxazolon-(5), 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-aldehyd-(4)*** $C_{10}H_7O_3N$ = $OHC\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**3-Phenyl-4-phenyliminomethyl-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-anilino-methylen-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 120° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 960). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 145°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ (hellgelb; F: 148°), die beim Auflösen in Alkohol oder Pyridin in die nachfolgende Verbindung übergeht. Bei längerem Aufbewahren oder Erwärmen mit Alkalilaugen tritt Zersetzung ein.

**3-Phenyl-4-[4-brom-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin auf 120° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). Beim Auflösen der Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ (s. i. vorangehenden Artikel) in Alkohol oder Pyridin (D., G.). — Hellgelb. F: 198°.

**3-Phenyl-4-[3-nitro-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-[3-nitro-anilinomethylen]-isoxazolon-(5)** $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formamidin auf 120° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — Gelbe Nadeln. F: 206°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

**3-Phenyl-4-o-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-o-toluidino-methylen-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 960). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Essigester). F: 170°.

**3-Phenyl-4-m-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-m-toluidino-methylen-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 960). — Gelbe Krystalle. F: 158°.

**3-Phenyl-4-p-tolyliminomethyl-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-p-toluidino-methylen-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — Rötliche Krystalle. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

**3-Phenyl-4-[2.4.5-trimethyl-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-pseudocumidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot HC—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180°. Schwer löslich in Eisessig.

**3-Phenyl-4-[2-methoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-o-anisidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit N.N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-formamidin auf 120° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

**3-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-p-anisidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — F: 168°. Schwer löslich in Benzol.

**3-Phenyl-4-[4-äthoxy-phenyliminomethyl]-isoxazolon-(5) bezw. 3-Phenyl-4-p-phenetidinomethylen-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{16}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 961). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°.

2. ***2.4-Dioxo-5-benzal-oxazolidin*** $C_{10}H_7O_3N$ = $OC—NH$ / $C_6H_5\cdot CH:C\cdot O\cdot CO$.

*A. Derivate des 4-Oxo-2-thion-5-benzal-oxazolidins.*

**3-Äthyl-4-oxo-2-thion-5-benzal-oxazolidin** $C_{12}H_{11}O_2NS$ = $OC—N\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:C\cdot O\cdot CS$.

a) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 681). — *B.* Beim Erwärmen von 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (H., *J. pr.* [2] **84**, 681). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 94,5—95°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

b) Höherschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 682). — *B.* Bei längerem Kochen von 3-Äthyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (H., *J. pr.* [2] **84**, 682). — Gelbliche Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5—138°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-benzal-oxazolidin** $C_{16}H_{11}O_2NS$ = $OC—N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:C\cdot O\cdot CS$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-oxazolidin mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 683). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 181,5—182°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

*B. 2.4-Dioxo-5-benzal-thiazolidin und Derivate.*

**2.4-Dioxo-5-benzal-thiazolidin** $C_{10}H_7O_2NS$ = $OC—NH$ / $C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CO$ (*S. 271*). *B.* In geringer Menge beim Eintragen von Kaliumcyanat in eine Lösung von Thioglykolsäure in Eisessig und nachfolgenden Kochen des Reaktionsgemisches mit Benzaldehyd (ANDREASCH, *M.* **38**, 206).

**4-Oxo-2-imino-5-benzal-thiazolidin, 5-Benzal-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_8ON_2S$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}{:}NH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von Pseudothiohydantoin mit Benzaldehyd in Natronlauge (Kučera, *M.* **35**, 144) oder in siedendem Eisessig + Natriumacetat (Stieger, *M.* **37**, 653). — Gelbliche Nadeln (aus Benzoesäureäthylester) oder Blättchen (aus Eisessig). Sintert von 280° an; besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt (K.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Essigsäure und Benzoesäureäthylester (K.). — Natriumsalz. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (K.).

**N²-Phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin** $C_{16}H_{12}ON_2S$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen *(S. 271)*. *B.* Bei der Kondensation von N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 248) mit Benzaldehyd bei 140—150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1843). — F: 254°.

**3-Phenyl-2.4-dioxo-5-benzal-thiazolidin** $C_{16}H_{11}O_2NS$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}O \end{array}$$

*(S. 272)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Andreasch, *M.* **38**, 125). Beim Behandeln von 3-Phenyl-5-benzal-rhodanin *(Hptw. Bd. XXVII, S. 273)* mit Brom in siedendem Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (A., *M.* **39**, 419). — Krystalle (aus Aceton). F: 209°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, löslich in siedendem Eisessig und Aceton (A., *M.* **38**, 126).

**3-Phenyl-5-benzal-pseudothiohydantoin** $C_{16}H_{12}ON_2S$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}{:}NH \end{array}$$

. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-pseudothiohydantoin mit Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (Andreasch, *M.* **38**, 125). — Gelbe Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). F: 255—256°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**3.N²-Di-o-tolyl-5-benzal-pseudothiohydantoin** $C_{24}H_{20}ON_2S$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

*(S. 272)*. *B.* Entsteht auch beim Erhitzen von 3.N²-Di-o-tolyl-pseudothiohydantoin mit Benzaldehyd ohne Lösungsmittel (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1842). — F: 182,5°.

**3-Phenyl-2.4-dioxo-5-[2-nitro-benzal]-thiazolidin** $C_{16}H_{10}O_4N_2S$ =

$$\begin{array}{l} \qquad OC—N\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}O \end{array}$$

. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin mit o-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (Andreasch, *M.* **39**, 420). Beim Behandeln von (nicht näher beschriebenem) 3-Phenyl-5-[2-nitro-benzal]-rhodanin mit Brom in siedendem Eisessig und nachfolgenden Kochen mit Alkohol (A.). — Nadeln (aus Alkohol und Aceton). F: 204°.

**2.4-Dioxo-5-[3-nitro-benzal]-thiazolidin** $C_{10}H_6O_4N_2S$ =

$$\begin{array}{l} \qquad OC—NH \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}O \end{array}$$

. *B.* Aus 2.4-Dioxo-thiazolidin und 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge (Stieger, *M.* **37**, 650). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 277° (Zers.). Unlöslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Äthylbenzoat.

**5-[3-Nitro-benzal]-pseudothiohydantoin** $C_{10}H_7O_3N_3S$ =

$$\begin{array}{l} \qquad OC—NH \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}{:}NH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-pseudothiohydantoinsäure (Ergw. Bd. X, S. 135) beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig oder Äthylbenzoat (Stieger, *M.* **37**, 651). — Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Eisessig.

### *C. Derivate des 4-Oxo-2-thion-5-benzal-thiazolidins (5-Benzal-rhodanins).*

**3-Äthyl-5-benzal-rhodanin** $C_{12}H_{11}ONS_2$ =

$$\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CH{:}\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}S \end{array}$$

*(S. 273)*. Goldgelbe Blätter oder Prismen (aus Eisessig). F: 149,5—150,5° (Holmberg, *J. pr.* [2] **81**, 456). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

**3-Isobutyl-5-benzal-rhodanin** $C_{14}H_{15}ONS_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Beim Kochen von N-Isobutyl-rhodanin mit Benzaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 944). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 117°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig.

**3-Isoamyl-5-benzal-rhodanin** $C_{15}H_{17}ONS_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_5H_{11} \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STIEGER, *M.* 37, 637). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-5-benzal-rhodanin** $C_{17}H_{13}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ANTULICH, *M.* 31, 893). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

**5-Benzal-rhodanin-essigsäure-(3)-carboxymethylamid** $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge, wenn man salzsaures Glycylglycin mit 3 Mol Ammoniak und 1 Mol Schwefelkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Lösung umsetzt, auf das Reaktionsgemisch bei ca. 50° Chloressigsäureäthylester einwirken läßt und das entstandene Rhodaninderivat mit Benzaldehyd in Eisessig kondensiert (ANDREASCH, *M.* 31, 793). — Grünlichgelbe Schuppen oder Nadeln. F: 190°. Leicht löslich in Alkohol.

**5-Benzal-rhodanin-[α-propionsäure]-(3)** $C_{13}H_{11}O_3NS_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Rhodanin-N-α-propionsäure mit Benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 31, 790). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-benzal-rhodanin]** $C_{22}H_{16}O_2N_2S_4 = \left[\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot CH_2— \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}\right]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin (S. 311) mit Benzaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 954). — Dunkelgelbe Krystalle. F: ca. 265°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-5-[3-nitro-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{12}O_4N_2S_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von N-[4-Methoxy-phenyl]-rhodanin mit 3-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (ANTULICH, *M.* 31, 893). — Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Eisessig.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-(3-nitro-benzal)-rhodanin]** $C_{22}H_{14}O_6N_4S_4 = \left[\begin{array}{l} \quad OC—N\cdot CH_2— \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}\right]_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin mit 3-Nitro-benzaldehyd in Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid (NÄGELE, *M.* 33, 955). — Hellgelbe Krystalle. Wird bei 220° dunkler und schmilzt bei ca. 258°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

**3-Isoamyl-5-[4-nitro-benzal]-rhodanin** $C_{15}H_{16}O_3N_2S_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_5H_{11} \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von N-Isoamyl-rhodanin mit 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (STIEGER, *M.* 37, 639). — Gelbe, mikroskopische Tafeln (aus Aceton). F: 163°.

3. **2.4-Dioxo-5-[3-methyl-benzal]-oxazolidin** $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{l} \quad OC—NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot O\cdot CO \end{array}$.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[3-methyl-benzal]-thiazolidin, 3-Phenyl-5-[3-methyl-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{13}ONS_2 = \begin{array}{l} \quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin mit m-Toluylaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 941). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform.

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_3N$.

1. *2.4-Dioxo-5-cuminal-oxazolidin* $C_{13}H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:\overset{|}{C} \cdot O \cdot \overset{|}{C}O$ (OC—NH).

3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-cuminal-thiazolidin, 3-Phenyl-5-cuminal-rhodanin $C_{19}H_{17}ONS_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:\overset{|}{C} \cdot S \cdot \overset{|}{C}S$ (OC—N·$C_6H_5$). *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin mit Cuminol in wenig Eisessig (Nägele, *M.* 33, 942). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 204°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

5-[3-Nitro-cuminal]-rhodanin $C_{13}H_{12}O_3N_2S_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:\overset{|}{C} \cdot S \cdot \overset{|}{C}S$ (OC—NH). *B.* Beim Erwärmen von Rhodanin mit 3-Nitro-cuminol in Alkohol + konz. Schwefelsäure (Pizzuti, *G.* 40 II, 238). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

2. *Lacton der 2-Oxo-3-[β-oxy-propyl]-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(3), Lacton der 3-[β-Oxy-propyl]-hydrocarbostyril-carbonsäure-(3)* $C_{13}H_{13}O_3N$, Formel I.

I. [Benzolring mit $CH_2$—C($CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$)(CO—O) und NH—CO]
II. [Benzolring mit $CH_2$—C($CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$)(CO—O) und NH—CO]

Lacton der 3-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-hydrocarbostyril-carbonsäure-(3), Chlorvalerolacton-hydrocarbostyril-spiran $C_{13}H_{12}O_3NCl$, Formel II. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen, wenn man auf die Natriumverbindung des δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäureäthylesters in Alkohol 2-Nitro-benzylchlorid einwirken läßt und das entstandene ölige Produkt mit Zink und Salzsäure bei ca. 40° reduziert (Leuchs, Lemcke, *B.* 47, 2577).

a) Höherschmelzende Form. Blättchen (aus Alkohol). F: 234—236°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen.

b) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 192° bis 193°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, leicht in Aceton und heißem Eisessig; löslich in ca. 30 Raumteilen siedendem absolutem Alkohol. Unlöslich in verd. Salzsäure, ziemlich leicht in Alkalilaugen.

# 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

## 1. Anhydro-[5-oxy-1.2-dioxo-4-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin] $C_{10}H_5O_3N$, Formel III.

Anhydro-[3.3-dichlor-1.2-dioxo-4-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)] $C_{10}H_3O_4NCl_2S$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 356) mit Chlor in Chloroform (Zincke, *A.* 412, 93) oder von Anhydro-[3-chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 356) mit Chlor in Chloroform oder in Eisessig (Z., *A.* 412, 104).

III. [Ring mit O——N=C($CH_2$), CO—CO]
IV. [Ring mit $O_2S$——N=C($CCl_2$), CO—CO]

— Fast farblose Nadeln (aus Eisessig-Salzsäure) oder gelbliche Tafeln (aus Toluol). F: 195—196° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol und Toluol. — Liefert bei vorsichtiger Reduktion mit Zinnchlorür das Ausgangsmaterial zurück; bei stärkerer Einw. des Reduktionsmittels bildet sich 2-Chlor-3.4-dioxy-naphthsultam (S. 256). Wird beim Kochen mit Wasser sowie beim Auflösen in Soda-Lösung oder Alkalilaugen zersetzt.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_3N$.

1. *3-Acetyl-4-benzal-isoxazolon-(5)* $C_{12}H_9O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH:C$——$C \cdot CO \cdot CH_3$ / $O\overset{|}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{N}$.

*B.* Beim Schütteln von β-Isonitroso-lävulinsäure in konz. Salzsäure mit Benzaldehyd unter Kühlung (Diels, Schleich, *B.* 49, 286). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 124°. Leicht

löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Methanol und Alkohol, schwer in Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit Alkalilaugen oder verd. Säuren sowie bei Einw. von Phenylhydrazin Benzaldehyd ab.

**Mono-[carbomethoxy-hydrazon]** $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot N{:}C_{12}H_9O_2N$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Hydrazincarbonsäuremethylester in warmem Propylalkohol (DIELS, SCHLEICH, *B.* 49, 287). — Gelbe Nadeln (aus Ameisensäure). F: 200° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in siedender Ameisensäure und Essigsäure.

**Monosemicarbazon** $C_{13}H_{12}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_{12}H_9O_2N$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-4-benzal-isoxazolon-(5) mit Semicarbazid in Methanol + Essigsäure (DIELS, SCHLEICH, *B.* 49, 287). — Gelbe Nadeln (aus Ameisensäure). F: 212° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Ameisensäure.

2. ***2.4-Dioxo-5-cinnamal-oxazolidin*** $C_{12}H_9O_3N = \begin{matrix} & OC\text{—}NH \\ C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-cinnamal-rhodanin]** $C_{26}H_{20}O_2N_2S_4 = \left[\begin{matrix} & OC\text{—}N\cdot CH_2\text{—} \\ C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S & \end{matrix}\right]_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin mit Zimtaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 957). — Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich von 210° an; F: 235°. Fast unlöslich in Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

3. **α-[α-Furyl]-β-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrroyl-(2)]-äthylen, 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-furfurylidenacetyl-pyrrol** $C_{15}H_{15}O_3N = \begin{matrix} HC\text{—}CH & & CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyrrol mit überschüssigem Furfurol in alkoh. Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* 47 II, 18). — Nadeln (aus schwach verd. Alkohol). F: 170°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

1. **2.4-Dioxo-5.5-diphenyl-oxazolidin** $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC\text{—}NH \\ (C_6H_5)_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$.

**2.4-Dioxo-3.5.5-triphenyl-thiazolidin** $C_{21}H_{15}O_2NS = \begin{matrix} OC\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$. B. Aus Thiocarbanilsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 244) beim Erhitzen auf 145—190°, beim Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat oder mit Dimethylsulfat in Methanol oder am besten beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* 2, 114). Bei längerem Erhitzen von 2-Oxo-4-phenylimino-3.5.5-triphenyl-thiazolidin (s. u.) mit salzsäurehaltigem Eisessig (BETTSCHART, BI., *Helv.* 2, 130). — Prismen (aus Methanol). F: 147,5—148,5° (BECK., BI.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Petroläther (BECK., BI.). — Ist beständig gegen siedende verdünnte Kalilauge (BECK., BI.).

**2-Oxo-4-phenylimino-3.5.5-triphenyl-thiazolidin** $C_{27}H_{20}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N{:}C\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1,5 Mol Phenylsenföl mit 1 Mol Benzilsäure auf dem Dampfbad (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* 2, 130). — Prismen (aus Aceton oder Eisessig). F: 162,5—163,5°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Eisessig 2.4-Dioxo-3.5.5-triphenyl-thiazolidin (s. o.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**3-o-Tolyl-2.4-dioxo-5.5-diphenyl-thiazolidin** $C_{22}H_{17}O_2NS = \begin{matrix} OC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)_2\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 383) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (BECKER,

Bistrzycki, *Helv.* 2, 115). — Mikroskopische Prismen (aus Methanol). F: 108—109°. Leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol sowie in Äther, ziemlich leicht in siedendem Ligroin, sehr leicht in Benzol.

**3-m-Tolyl-2.4-dioxo-5.5-diphenyl-thiazolidin** $C_{22}H_{17}O_2NS$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)_2C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Becker, Bistrzycki, *Helv.* 2, 115). — Mikroskopische Prismen (aus Methanol). F: 96,5—97,5°. Löst sich in der Siedehitze leicht in Eisessig, mäßig in Methanol oder Äther, sehr schwer in Petroläther.

**3-p-Tolyl-2.4-dioxo-5.5-diphenyl-thiazolidin** $C_{22}H_{17}O_2NS$ = $\begin{matrix} OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)_2C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Becker, Bistrzycki, *Helv.* 2, 116). — Nadeln (aus Methanol). F: 105,5—106,5°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Petroläther.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_3N$.

1. ***5-Phenyl-4-benzoyl-oxazolidon-(2)*** $C_{16}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—NH \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (s. a. No. 2).

**5-[3-Nitro-phenyl]-4-benzoyl-thiazolidon-(2) (?)** $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—NH \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln von α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 197) mit Rhodanwasserstoffsäure in Eisessig (Bodforss, *B.* 51, 211). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 120—125° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren, löslich in Natronlauge und Ammoniak mit orangeroter bis roter Farbe. — Wird durch konz. Ammoniak verändert.

**3-Acetyl-5-[3-nitro-phenyl]-4-benzoyl-thiazolidon-(2) (?)** $C_{18}H_{14}O_5N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—N\cdot CO\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid in Pyridin (Bodforss, *B.* 51, 212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

2. ***5 (oder 4)-Phenyl-4 (oder 5)-benzoyl-oxazolidon-(2)*** $C_{16}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—NH \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—NH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (s. a. No. 1).

**5 (oder 4)-[3-Nitro-phenyl]-4 (oder 5)-benzoyl-thiazolidon-(2)-imid (?)** $C_{16}H_{13}O_3N_3S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—NH \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC—NH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ (?). *B.* Bei kurzem Erhitzen von α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd mit Thioharnstoff in Alkohol (Bodforss, *B.* 51, 212). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. — Gibt in verd. Essigsäure mit wenig Natriumnitrit eine purpurrote Lösung, aus der sich ein roter Niederschlag abscheidet; auf Zugabe von überschüssigem Natriumnitrit geht die Farbe in Braun über.

**3-Phenyl-5 (oder 4)-[3-nitro-phenyl]-4 (oder 5)-benzoyl-thiazolidon-(2)-anil (?)** $C_{28}H_{21}O_3N_3S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC—N\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Kochen von α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Alkohol (Bodforss, *B.* 51, 213). — Gelbes Krystallpulver. F: 221° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Eisessig und Pyridin. Ziemlich leicht löslich in verd. Säuren. — Geht beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in eine isomere Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N_3S$ über [orangerote Krystalle; F: 245° (Zers.)]. Gibt in saurer Lösung unlösliche Additionsverbindungen mit 2 At. Brom sowie mit Jod. — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen farblos.

3. ***2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin***, 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrolen-phthalid $C_{16}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242. — *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Phthalsäureanhydrid im Rohr auf 180—190° (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 268). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol.

$CH_3\cdot CO\cdot C = C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C{:}N\cdot C = C$ — $C_6H_4$
$O < CO$

3. **3.5-Dioxo-2-benzyl-6-[β-phenäthyl]-morpholin** $C_{19}H_{19}O_3N$ = $O<^{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\text{———}CO}>NH$. Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *C. r.* **182** [1926], 1225; *Bl.* [4] **41** [1927], 675; vgl. auch B., *C. r.* **180** [1925], 1944; *Bl.* [4] **37** [1925], 1423. — *B.* Beim Behandeln von α.α'-Dioxy-γ.γ'-diphenyl-dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure-monoamid (Ergw. Bd. X, S. 331) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (B., *C. r.* **156**, 555; **180**, 1944; *Bl.* [4] **37**, 1429; *C. r.* **182**, 1225). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Benzol). F: 120° (B., *C. r.* **156**, 555). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther (B., *C. r.* **156**, 555). — Ist beständig gegen kalte Soda-Lösung. Wird durch heiße Soda-Lösung in das Monoamid des [β-Phenyl-α-carboxy-äthyl]-[γ-phenyl-α-carboxy-propyl]-äthers (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 451)[1]) übergeführt; wird bei längerem Kochen mit Natronlauge in Ammoniak, Benzylbrenztraubensäure, Hydrozimtsäure und andere Produkte gespalten (B., *C. r.* **156**, 555; **180**, 1945; **182**, 1225; *Bl.* [4] **37**, 1431; **41**, 675).

**4-Methyl-3.5-dioxo-2-benzyl-6-[β-phenäthyl]-morpholin** $C_{20}H_{21}O_3N$ = $O<^{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\text{———}CO}>N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die vorangehende Verbindung. — *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr (BOUGAULT, *Bl.* [4] **37** [1925], 1430; vgl. *C. r.* **156**, 556). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Liefert bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung zwei isomere Monomethylamide des [β-Phenyl-α-carboxy-äthyl]-[γ-phenyl-α-carboxy-propyl]-äthers (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 451)[2]).

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. **9'.10'-Dioxo-2.2-dimethyl-2.3.9'.10'-tetrahydro-[anthraceno-1'.2':4.5-oxazol], 2.2-Dimethyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-oxazolin], 2.2-Dimethyl-4.5-phthalyl-benzoxazolin** $C_{17}H_{13}O_3N$, Formel I.

**2.2-Dimethyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-thiazolin], 2.2-Dimethyl-4.5-phthalyl-benzthiazolin** $C_{17}H_{13}O_2NS$, Formel II. *B.* Aus 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon und Aceton in Alkohol unter der Einw. von Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 253089; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 642). — Dunkle Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aceton mit blauroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

I. (O:, :O, NH, O, $C(CH_3)_2$) II. (O:, :O, NH, S, $C(CH_3)_2$)

2. **3.4-Oxido-2.5-dioxo-3-benzyl-4-β-phenäthyl-pyrrolidin, [α-Benzyl-α'-(β-phenäthyl)-äthylenoxyd-α.α'-dicarbonsäure]-imid** $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Die von BOUGAULT, *C. r.* **180** [1925], 1944; *Bl.* [4] **37** [1925], 1423 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von ihm (*C. r.* **182** [1926], 1225) als 3.5-Dioxo-2-benzyl-6-[β-phenäthyl]-morpholin (s. o.) erkannt worden.

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$—O—$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$
$OC\cdot NH\cdot CO$

[1]) Dort noch als α-Benzyl-α'-[β-phenäthyl]-äthylenoxyd-α.α'-dicarbonsäure-monoamid abgehandelt.

[2]) Dort noch als α-Benzyl-α'-[β-phenäthyl]-äthylenoxyd-α.α'-dicarbonsäure-monomethylamide abgehandelt.

**3. 4.4-Diäthyl-2-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-oxazolidon-(5), Lacton der α-[1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-isoindolinyl-(2)]-diäthylessigsäure** $C_{20}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phthalimido-diäthylessigsäurechlorid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 378) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREYTAG, *B.* 48, 652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{20}H_{21}O_4N$ (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 138° 2-Benzoyl-benzoesäure und α-Amino-diäthylessigsäure.

Verbindung $C_{20}H_{21}O_4N$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)$—O / NH—$C(C_2H_5)_2$—CO oder $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(OH)}{CO}>N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FREYTAG, *B.* 48, 653). — Plättchen und Stäbchen (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit 5%iger Salzsäure 2-Benzoyl-benzoesäure und α-Amino-diäthylessigsäure.

## 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_7O_3N$.

1. *Anhydro-[anthrachinon-oxim-(9)-carbonsäure-(1)]*, „Oxazonanthron" $C_{15}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-carbonsäure-(1) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat-Lösung (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *B.* 44, 128; *A.* 388, 211). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 247° (korr.). Leicht löslich in heißem Toluol, sehr schwer in Äther, Alkohol und Ligroin (U., v. D. SCH., *A.* 388, 211). Löslich in siedenden verdünnten Alkalilaugen (U., v. D. SCH., *A.* 388, 211). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., v. D. SCH., *A.* 388, 211).

2. *[Naphtho-1'.2':2.3-pyridin]-dicarbonsäure-(4'.5')-anhydrid, [Pyridino-3'.2':3.4-naphthalsäure]-anhydrid* („Naphthochinolindicarbonsäure-anhydrid") $C_{15}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [Acenaphtheno-5'.4':2.3-pyridin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 176) mit Chromsäure und Essigsäure (ZINCKE, RAITH, *M.* 40, 275). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 317° (unkorr.). Sublimiert bei 310—330° in rötlich-gelben Nadeln. Löslich in siedendem Xylol, Pyridin und Nitrobenzol, schwer löslich in niedrigersiedenden Lösungsmitteln. Löslich in heißen Alkalilaugen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. Beim Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von $Na_2S_2O_4$ entsteht eine blauviolette Lösung.

### 2. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_3N$.

1. ***9'.10'-Dioxo-2-methyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.1':4.5-oxazol], 2-Methyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-oxazol], 2-Methyl-6.7-phthalyl-benzoxazol*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

**2-Methyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-thiazol], 2-Methyl-6.7-phthalyl-benzthiazol** $C_{16}H_9O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon mit Natriumsulfid in Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 311906; *C.* 1919 II, 851; *Frdl.* 13, 413). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Eisessig). F: 258°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit gelbbrauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***9'.10'-Dioxo-2-methyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-1'.2':4.5-oxazol], 2-Methyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-oxazol], 2-Methyl-4.5-phthalyl-benzoxazol*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

**2-Methyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-thiazol], 2-Methyl-4.5-phthalyl-benzthiazol** $C_{16}H_9O_2NS$, Formel II. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden (BAYER & Co., D. R. P. 250090; *C.* **1912** II, 883; *Frdl.* **11**, 639). — Hellgelbe Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist orange.

I. II.

3. ***[Cumaron-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel III.

**[Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NS$, Formel IV *(S. 281)*. *B.* Bei der Kondensation von Thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) mit Indoxyl in Eisessig, Xylol oder Naphthalin (PUMMERER, *B.* **43**, 1373). Entsteht ferner aus der braunen Form des [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanils (S. 343) bei der Spaltung mit Indoxyl in heißem Eisessig (PU., *B.* **44**, 353). — Die *Darstellung* aus 3-Oxy-thionaphthen und Isatin-α-anil erfolgt vorteilhaft in Xylol-Lösung beim Erhitzen bis zum Sieden (KALLE & Co., D. R. P. 225242; *C.* **1910** II, 1010; *Frdl.* **9**, 1196). — Über das Absorptionsspektrum in Lösung vgl. a. FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 59. — Gibt beim Erwärmen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge 3-Oxy-2-formyl-thionaphthen (FR., KIELBASINSKI, *B.* **44**, 3106). Liefert beim Kochen mit Phenylessigsäurechlorid in Xylol 5-Phenyl-1.2(CO)-benzoylen-[thionaphtheno-2'.3':3.4-pyridon-(6)] (S. 348) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 263470; *C.* **1913** II, 1004; *Frdl.* **11**, 295; ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 147). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Bromierung bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure und nachfolgende Umsetzung mit aromatischen Aminen: KALLE & Co., D. R. P. 261930; *C.* **1913** II, 465; *Frdl.* **11**, 306; durch Erhitzen mit Benzoylchlorid: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 270334; *C.* **1914** I, 830; *Frdl.* **11**, 296; ENGI.

III. IV.

**[Selenonaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-selenonaphthen mit Isatinchlorid in Benzol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2653). — Schwarzviolette Nadeln (aus Xylol). Sublimiert von ca. 250° an; schmilzt gegen 335° (MAQUENNEscher Block). Sehr schwer löslich in Xylol mit rotvioletter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. — Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine in Wasser mit rotvioletter Fluorescenz lösliche Sulfonsäure.

4. ***[Cumaron-(3)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel V.

**[Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NS$, Formel VI *(S. 282)*. *B.* Beim Kochen von Isatin-α-anil mit 2-Mercapto-phenylessigsäure oder 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen in Essigsäureanhydrid (MARSCHALK, *B.* **45**, 1485; *J. pr.* [2] **88**, 245); an Stelle von Isatin-α-anil kann man auch α-Isatinchlorid anwenden (M., *J. pr.* [2] **88**, 245). — Gibt beim Schmelzen mit Phenylhydrazin Isatin-α-phenylhydrazon (PUMMERER, *B.* **44**, 349).

V. VI.

**[Selenonaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Selenonaphthenchinon mit Indoxyl in siedendem Eisessig bei Gegenwart von konz. Salzsäure (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2305). — Blauschwarze Prismen (aus Benzol). F: 241—242°. Leicht löslich in Xylol, schwer in Benzol, schwer in Chloroform mit rotvioletter Farbe und blauer Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün. — Wird von rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe unter Bildung einer roten, wasserlöslichen Sulfonsäure gelöst.

5. *[Cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo* $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

**[5.7-Dibrom-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo** $C_{16}H_7O_3NBr_2$, Formel II. *B.* Aus Isatin und 5.7-Dibrom-cumaranon in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure (FRIES, MOSKOPP, *A.* **372**, 198). — Braunrote Nadeln (aus viel Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schwer löslich in kalten wäßrigen Alkalilaugen, leichter in alkoh. Alkalien mit gelbbrauner Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot.

I. [Strukturformel: C=C<CO—, O—; NH, CO]  II. [Strukturformel: C=C<CO—, O—; NH, CO; Br, Br]

**[Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo, Thioindigoscharlach R** $C_{16}H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 282*). *B.* Beim Kochen von Thionaphthenchinon mit Oxindol in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 241327; *C.* **1912** I, 102; *Frdl.* **10**, 479; vgl. WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 898; *Bl.* [4] **15**, 337). Bei der Kondensation von Thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) mit Oxindol in Eisessig, Xylol oder Naphthalin (PUMMERER, *B.* **43**, 1373). — Metallglänzende, rote Nadeln (aus Äthylbenzoat). Absorptionsspektrum in Xylol: W., B., *Bl.* [4] **15**, 338. — Liefert beim Behandeln mit Braunstein in konz. Schwefelsäure einen blauroten Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 280649; *C.* **1915** I, 106; *Frdl.* **12**, 266). Überführung in einen roten Küpenfarbstoff durch Bromierung: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 277358; *C.* **1914** II, 676; *Frdl.* **12**, 272. Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHWENK, *B.* **43**, 1974; KALLE & Co., D. R. P. 246338; *C.* **1912** I, 1741; *Frdl.* **11**, 200) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung (F., KIELBASINSKI, *B.* **44**, 3101; K. & Co., D. R. P. 246338) Oxindol-aldehyd-(3) und Thiosalicylsäure. Liefert bei der Reduktion eine Leukoverbindung, die beim Erhitzen mit Äthyljodid in alkal. Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre eine Verbindung $C_{20}H_{19}O_2NS$ (s. u.), bei analoger Behandlung mit Benzylchlorid eine hellgelbe, krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 198,5—200° gibt (TSCHILIKIN, Ж. **47**, 551; *C.* **1916** I, 942).

[Strukturformel: C=C<CO—, S—; NH, CO]

Verbindung $C_{20}H_{19}O_2NS$ [vielleicht $HN{<}{}^{C_6H_4}_{CO}{>}C{:}C{<}{}^{C(C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)}_{S}{>}C_6H_4$ oder $HN{<}{}^{C_6H_4}_{C(C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)}{>}C{:}C{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$; vgl. aber MADELUNG, *B.* **57** [1924], 242]. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (TSCHILIKIN, Ж. **47**, 551; *C.* **1916** I, 942). — *B.* Man reduziert Thioindigoscharlach R zur Leukoverbindung und erhitzt diese mit Äthyljodid in alkal. Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf dem Wasserbad (TSCH.). — Krystalle (aus Benzol). F: 166,5°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

**2-Phenylimino-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolin, [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil bezw. 2-Anilino-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolenin** $C_{22}H_{14}ON_2S$, Formel III bezw. IV.

III. [Strukturformel: C=C<CO—, S—; NH, C:N·C₆H₅]  IV. [Strukturformel: C=C<CO—, S—; N=C·NH·C₆H₅]

a) Braune Form. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Nitrobenzol und Eisessig bestimmt (PUMMERER, *B.* **44**, 352). — *B.* Beim Umsetzen von Isatin-α-anil mit 3-Oxy-thionaphthen in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (P., *B.* **44**, 351). Aus der roten Form (s. u.) beim Erhitzen auf 170—180° (P., *B.* **44**, 341), beim Kochen mit Eisessig oder beim Aufbewahren in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Thionaphthenchinon (P., *B.* **44**, 353). — Braune Prismen (aus Benzol). F: 226—227° (P., *B.* **44**, 352). Fast unlöslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln (P., *B.* **44**, 342). — Geht bei längerem Erwärmen in Benzol-Lösung, rasch beim Kochen mit Nitrobenzol oder Pyridin in die rote Form über (P., *B.* **44**, 352). Gibt bei der Spaltung mit Indoxyl in heißem Eisessig [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo, mit 3-Oxy-thionaphthen in siedender Essigsäure Thioindigo und Oxindol-anil (P., *B.* **44**, 353). — Hydrochlorid. Grünblau (P., *B.* **44**, 341).

b) Rote Form. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol und Nitrobenzol bestimmt (PUMMERER, *B.* **44**, 352). — *B.* Aus der braunen Form (s. o.) bei längerem Erwärmen in Benzol-Lösung, rasch beim Kochen mit Nitrobenzol oder Pyridin (P., *B.* **44**, 342, 353). — Carminrote, kupferglänzende Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, Benzol, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (P., *B.* **44**, 342). — Wandelt sich beim Erhitzen auf 170—180° (P., *B.* **44**, 341), beim Kochen mit Eisessig oder beim Aufbewahren in Benzol-Lösung bei Gegenwart von

Thionaphthenchinon (P., *B.* **44**, 353) in die braune Form um. Geht auch beim Verküpen und nachfolgenden Behandeln mit Luft zum größeren Teil in die braune Form über (P., *B.* **44**, 342). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung 1-Methyl-2-phenylimino-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolin (s. u.) (P., *B.* **44**, 353). Gibt bei Einw. von 3-Oxy-thionaphthen in Benzol Thioindigo und geringe Mengen Indirubin-anil-(2) (P., *B.* **44**, 353).

**2-[4-Dimethylamino-phenylimino]-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolin** bezw. **2-[4-Dimethylamino-anilino]-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolenin** $C_{24}H_{19}ON_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Kondensation von Isatin-α-[4-dimethylamino-anil] mit 3-Oxy-thionaphthen in heißer alkoholischer Natronlauge in einer Leuchtgas-Atmosphäre (Pummerer, *B.* **44**, 354). — Violettschwarze Platten (aus Xylol oder Pyridin). F: 220—221°. Sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol mit rotvioletter bis blauer Farbe, unlöslich in siedendem Glycerin, sehr leicht löslich in heißem Xylol oder Pyridin. — Geht bei 1/4-stdg. Erhitzen auf 145° in braune, schwer lösliche Krystalle über, die unterhalb 280° nicht schmelzen. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Thioindigoscharlach R.

**[Thionaphthen-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo** $C_{17}H_{11}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von N-Methyl-isatin mit 3-Oxy-thionaphthen in heißem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (Friedlaender, Kielbasinski, *B.* **44**, 3103). — Rote Nadeln (aus Solventnaphtha). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3).

**1-Methyl-2-phenylimino-3-[3-oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-indolin** $C_{23}H_{16}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* In schlechter Ausbeute beim Erwärmen der roten Form des [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanils (S. 343) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (Pummerer, *B.* **44**, 353). — F: 200°. Löslich in Benzol. Bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert.

**[Thionaphthen-(2)]-[1-benzyl-indol-(3)]-indigo** $C_{23}H_{15}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von N-Benzyl-isatin mit 3-Oxy-thionaphthen in siedendem Eisessig oder in heißem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (Kalle & Co., D.R.P. 246581; *C.* **1912** I, 1937; *Frdl.* **11**, 307). — Dunkelrotes Pulver. Die Lösung in Schwefelsäure ist olivbraun. — Färbt Wolle und Baumwolle aus gelber Küpe bläulichrot.

**[Thionaphthen-(2)]-[1-(2-chlor-benzyl)-indol-(3)]-indigo** $C_{23}H_{14}O_2NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von (nicht näher beschriebenem) N-[2-Chlor-benzyl]-isatin mit 3-Oxy-thionaphthen in heißem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (Kalle & Co., D.R.P. 246581; *C.* **1912** I, 1937; *Frdl.* **11**, 307). — Scharlachrotes Pulver. — Färbt Wolle aus hellgelber Küpe blaurot.

**[Selenonaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-selenonaphthen mit Isatin in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (Lesser, Weiss, *B.* **45**, 1839). — Rote Nadeln. Sublimiert von ca. 250° an; F: ca. 350°. Schwer löslich in Xylol, leichter in Nitrobenzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün. — Färbt Textilfasern aus gelber Küpe blaustichig rot.

**[Selenonaphthen-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo** $C_{16}H_8O_2NBrSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von 5-Brom-isatin (Lesser, Weiss, *B.* **46**, 2652). — Rote Nadeln. Sublimiert von ca. 260° an; F: ca. 355° (Maquennescher Block). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfonsäure.

6. *[Cumaron-(3)]-[indol-(3)]-indigo* $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

[Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo $C_{16}H_9O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Isatin mit 2-Mercapto-phenylessigsäure oder mit 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen in

I. II.

Eisessig + konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (MARSCHALK, *J. pr.* [2] **88**, 248). Beim Erhitzen von 3-Oxy-3-[2-oxo-dihydrothionaphthenyl-(3)]-oxindol (S. 369) mit Eisessig + konz. Salzsäure oder Schwefelsäure (M.). — Braunschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 230°. Anscheinend in geringem Grade sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch heiße Alkalilaugen zersetzt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe. Die heiße alkoholische Lösung wird durch $Na_2S_2O_4$ entfärbt.

[Thionaphthen-(3)]-[5.7-dichlor-indol-(3)]-indigo $C_{16}H_7O_2NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von 5.7-Dichlor-isatin mit 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen in Eisessig-Schwefelsäure (MARSCHALK, *J. pr.* [2] **88**, 249). — Schwarzbraune Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 330°. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit brauner Farbe.

[Thionaphthen-(3)]-[5.7-dibrom-indol-(3)]-indigo $C_{16}H_7O_2NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MARSCHALK, *J. pr.* [2] **88**, 250). — Braune Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 331°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit brauner Farbe.

### 3. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_3N$.

1. *3-Phenyl-4-[4-formyl-benzal]-isoxazolon-(5)* $C_{17}H_{11}O_3N$ = $OHC\cdot C_6H_4\cdot CH:C$—$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Terephthalaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Piperidin (A. MEYER, *A. ch.* [9] 1, 266). — Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich oberhalb 300° (M., *A. ch.* [9] 1, 266). Sehr schwer löslich in Xylol (M., *A. ch.* [9] 1, 266). — Wird durch Phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung in 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und ein Phenylhydrazon des Terephthalaldehyds gespalten (M., *Bl.* [4] **13**, 1107; *A. ch.* [9] **1**, 266). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb (M., *A. ch.* [9] **1**, 266).

2. *[Cumaron-(2)]-[5-methyl-indol-(3)]-indigo* $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel III.

[Selenonaphthen-(2)]-[5-methyl-indol-(3)]-indigo $C_{17}H_{11}O_2NSe$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-isatin mit 3-Oxy-selenonaphthen in alkoh. Lösung bei Gegenwart

III. IV.

von Piperidin (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2651). — Rote Nadeln. Sublimiert von ca. 250° an; F: 325—330° (MAQUENNEscher Block). Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe unter Bildung einer roten, wasserlöslichen Sulfonsäure.

## 11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_3N$.

1. *[5-Phenyl-furan-(2)]-[indol-(2)]-indigo* $C_{18}H_{11}O_3N$, Formel V.

[5-Phenyl-thiophen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{18}H_{11}O_2NS$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von Isatin-α-anil mit 4-Oxy-2-phenyl-thiophen in Essigsäureanhydrid (FRIEDLAENDER,

V. VI.

KIELBASINSKI, *B.* **45**, 3396). — Dunkelviolette Nadeln. Schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe.

2. ***[5-Phenyl-furan-(2)]-[indol-(3)]-indigo*** $C_{18}H_{11}O_3N$, Formel I.

**[5-Phenyl-thiophen-(2)]-[indol-(3)]-indigo** $C_{18}H_{11}O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von Isatin mit 4-Oxy-2-phenyl-thiophen in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumcarbonat (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* **45**, 3396). — Bräunlichrote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 281° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Färbt Baumwolle aus gelblicher Küpe braun.

3. ***Verbindung*** $C_{18}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 1'-Oxy-2'-oxo-3.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-3'.4':4.5-isoxazol] (Syst. No. 4555) beim Erhitzen von Dehydro-benzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) (SCHÖTTLE, Ж. **47**, 666; *C.* **1916** I, 930) oder von 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 441) (SCH., *B.* **45**, 2343) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad. — Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Unlöslich in verd. Alkalilaugen. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr völlig zersetzt. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Oxy-4.6-dioxo-2-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 407).

## 12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{13}O_3N$.

1. ***1'.4'-Dioxo-6-methyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenoxazin], 6-Methyl-1.2-phthalyl-phenoxazin*** $C_{21}H_{13}O_3N$, Formel III.

**4-Brom-1'.4'-dioxo-6.10-dimethyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenthiazin], 4-Brom-6.10-dimethyl-1.2-phthalyl-phenthiazin** $C_{22}H_{14}O_2NBrS$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2-amino-1-p-tolylmercapto-anthrachinon in warmem Eisessig mit Formaldehyd-Lösung und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2164). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 327°. Unlöslich in Ligroin, Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in heißem Pyridin; sehr leicht löslich in siedendem Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot. — Färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe gelb.

2. ***2-Methyl-[chromono-2'.3':3.4-acridon]*** $C_{21}H_{13}O_3N$, Formel V.

**2-Methyl-1'-thio-[chromono-2'.3':3.4-acridon]** („Methyl-thioxanthon-acridon") $C_{21}H_{13}O_2NS$, Formel VI. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-anilino]-4-methyl-thioxanthon beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120°, in geringer Menge auch beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 260° (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* **49**, 2500). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Pyridin). F: 297,5° (korr.). Fast unlöslich in Äther, Alkohol und Benzol, löslich in siedendem Eisessig, leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. — Wird durch Zinkstaub und alkoh. Natronlauge reduziert. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

**S-Dioxyd** („Methyl-benzophenonsulfon-acridon") $C_{21}H_{13}O_4NS$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von 1-[2-Carboxy-anilino]-4-methyl-thioxanthon-S-dioxyd (Ergw.

Bd. XVII/XIX, S. 574) mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* **49**, 2511). — Rubinrote Nadeln (aus Pyridin und Eisessig). F: 303° (korr.). Fast unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Benzol, löslich in Pyridin und Eisessig in der Wärme mit orangeroter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelblich.

## 13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. *9'.10'-Dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.3':4.5-oxazol], 2-Phenyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-oxazol], 2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazol* $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel I.

**2-Phenyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-thiazol], 2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzthiazol** $C_{21}H_{11}O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-amino-anthrachinon mit monothiobenzoesaurem Kalium in Naphthalin (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 349). — Schwach gelbliche Spieße (aus Nitrobenzol). F: 336—337° (korr.). Löslich in heißem Anilin, schwer löslich in Benzol und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

2. *9'.10'-Dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.1':4.5-oxazol], 2-Phenyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-oxazol], 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol* $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-benzamino-anthrachinon mit Nitrobenzol und Natriumacetat (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). — F: 274—275°.

**2-[2-Chlor-phenyl]-[anthrachinono-2'.1':4.5-oxazol], 2-[2-Chlor-phenyl]-6.7-phthalyl-benzoxazol** $C_{21}H_{10}O_3NCl$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-[2-chlor-benzamino]-anthrachinon mit Naphthalin und Soda (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 722; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). — F: 278—280°.

**3'-Brom-2-phenyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-oxazol], 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol** $C_{21}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit 1,3 Mol Benzoylchlorid in Nitrobenzol oder mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 335). — Gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol und Pyridin). F: 325° (korr.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol oder Pyridin. — Gibt beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure 3-Brom-2-amino-1-oxy-anthrachinon. — Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach gelb.

**2-Phenyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-thiazol], 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol** $C_{21}H_{11}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel in Naphthalin (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). Beim Erhitzen von 2-Benzalamino-anthrachinon mit Schwefel allein oder unter Zusatz von Naphthalin auf 220° (AGFA, D.R.P. 229165; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 730; ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 348). Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon mit monothiobenzoesaurem Kalium in Naphthalin auf ca. 225° (U., J., *A.* **399**, 347). — Gelbgrüne Nadeln (aus Nitrobenzol).

F: 291° (korr.) (U., J.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Eisessig und Benzol, etwas leichter in Xylol, leicht in warmem Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe, schwer in Pyridin (U., J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivbraun (U., J.). — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe grünlichgelb (U., J.).

**3'-Brom-2-phenyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-thiazol] (?), 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (?)** $C_{21}H_{10}O_2NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht beim Kochen von 3-Brom-2-amino-anthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel in o-Dichlorbenzol (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635) sowie beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit Natriumsulfid und Schwefel in verd. Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 250090; *C.* **1912** II, 883; *Frdl.* **11**, 639). — Gelbe Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.). — Färbt aus der Hydrosulfitküpe hellgelb (B. & Co.).

3. ***9'.10'-Dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-1'.2':4.5-oxazol], 2-Phenyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-oxazol], 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol*** $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1-benzamino-anthrachinon mit wasserfreier Soda in Naphthalin (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). Beim Kochen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon mit Benzaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol). F: 266—267° (BASF). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (BASF). Löslich in Pyridin sowie in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co.).

**2-Phenyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-thiazol], 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol** $C_{21}H_{11}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-amino-anthrachinon mit monothiobenzoesaurem Kalium und Naphthalin auf 220—230° (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 349). Beim Kochen von 2-Brom-1-benzamino-anthrachinon mit Natriumsulfid in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 311906; *C.* **1919** II, 851; *Frdl.* **13**, 413). Beim Erwärmen von 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon mit Benzaldehyd und Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640). — Gelbe bezw. hellbraune Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). F: 260° (korr.) (U., J.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Eisessig und Benzol mit gelbbrauner Farbe, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin mit rotbrauner Farbe (U., J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun (U., J.; H. F.). — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe schwach gelb (U., J.).

2. **3-Phenyl-4-desyliden-isoxazolon-(5)**, „Phenylisoxazol-dibenzyl-indigo" $C_{23}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}C—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit Benzil in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (A. MEYER, *Bl.* [4] **13**, 1000). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208° (Zers.) (M., *Bl.* [4] **13**, 1000). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol unter Entfärbung (Bildung einer Additionsverbindung?) (M., *Bl.* [4] **13**, 1000). — Addiert in Chloroform-Lösung kein Brom (M., *Bl.* [4] **13**, 1000). Liefert bei der Spaltung mit Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin 3-Phenyl-isoxazolon-(5) sowie das Oxim bezw. Phenylhydrazon des Benzils (M., *Bl.* [4] **13**, 1000, 1107).

## 14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_3N$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{13}O_3N$.

1. ***5-Phenyl-1.2(CO)-benzoylen-[cumarono-2'.3':3.4-pyridon-(6)]*** $C_{24}H_{13}O_3N$, Formel I.

**5-Phenyl-1.2(CO)-benzoylen-[thionaphtheno-2'.3':3.4-pyridon-(6)]** $C_{24}H_{13}O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Kochen von [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo (S. 342) mit Phenyl-

essigsäurechlorid in Xylol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 263470; *C.* 1913 II, 1004; *Frdl.* 11, 295; ENGI, *Z. ang. Ch.* 27, 147). — Gelbrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in Benzol und Xylol mit orangeroter Farbe und orangegelber Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. — Beim Auflösen in rauchender Schwefelsäure entsteht eine orangerote Sulfonsäure.

2. *[4.5 - Benzo - cumaron - (2)] - [4.5 - benzo - indol - (2)] - indigo* $C_{24}H_{13}O_3N$, Formel I.

I. [Strukturformel: Benzoindol-CO/NH >C=C< CO/O-Benzocumaron]    II. [Strukturformel: Benzoindol-CO/NH >C=C< CO/S-Benzothionaphthen]

[4.5-Benzo-thionaphthen-(2)]-[4.5-benzo-indol-(2)]-indigo $C_{24}H_{13}O_2NS$, Formel II. *B.* Bei der Kondensation von 4.5-Benzo-isatinchlorid mit 3-Oxy-4.5-benzo-thionaphthen in heißem Xylol (FRIEDLAENDER, WOROSHZOW, *A.* 388, 11). — Dunkelviolette Krystalle (aus Acetylentetrachlorid). Absorptionsspektrum in Lösung: F., W., *A.* 388, 7. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Färbt aus der Küpe violettgrau.

## 15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_3N$.

**[Di-perinaphthindono-1.4-oxazin]** $C_{26}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot C\cdot NH\cdot C—CO \\ CO—C—O—C—C_{10}H_6 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CO—C\cdot NH\cdot C—CO \\ C_{10}H_6\cdot C—O—C—C_{10}H_6 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von Amino-oxy-oxo-perinaphthinden (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 491) mit alkoh. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* 44 II, 20). — Dunkelblaue Nadeln oder Blättchen. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in anderen Lösungsmitteln mit violetter Farbe. Unlöslich in Alkalilaugen.

# C. Trioxo-Verbindungen.

## 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$.

### 1. Trioxo-Verbindungen $C_3HO_4N$.

1. *Trioxoisoxazolidin* $C_3HO_4N$ = $\begin{matrix} OC—CO \\ OC\cdot O\cdot NH \end{matrix}$.

**5-Oxo-3-imino-4-oximino-isoxazolidin** bezw. **5-Oxo-4-oximino-3-amino-isoxazolin** $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C—C:NH \\ OC\cdot O\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N:C—C\cdot NH_2 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 285)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ammoniak auf Formylchloridoxim in kaltem Äther (WIELAND, BAUMANN, *A.* 392, 203).

**3-Oxo-5-imino-4-oximino-isoxazolidin** bezw. **3-Oxy-5-imino-4-oximino-isoxazolin** $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C—CO \\ HN:C\cdot O\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N:C—C\cdot OH \\ HN:C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. Eine Verbindung, der von WIELAND, BAUMANN, *A.* 392, 212 diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist nach ULPIANI, *G.* 46 I, 45 als amphi-Form des Oximinomalonhydroxamsäure-nitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 271) aufzufassen.

**5-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazono-isoxazolidin** $C_9H_8O_3N_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 285)*.

*S. 285, Z. 1 v. u. statt „A. 397" lies „A. 367".*

2. *Trioxooxazolidin* $C_3HO_4N$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**4-Oxo-2-imino-5-oximino-thiazolidin, 5-Oximino-pseudothiohydantoin** („Isonitrosothiohydantoin") $C_3H_3O_2N_3S$ = $\begin{matrix} OC—NH \\ HO\cdot N:C\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 286)*. *B.* Beim Behandeln von Pseudothiohydantoin mit einer alkal. Lösung von Nitroprussidnatrium (E. SCHMIDT, *Ar.* 258, 233).

**3 - Phenyl - 4 - oxo - 5 - [4 - dimethylamino - phenylimino] - 2 - thion - thiazolidin, 3 - Phenyl - 5 - [4 - dimethylamino - phenylimino] - rhodanin** $C_{17}H_{15}ON_3S_2$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S\end{array}$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von N-Phenyl-rhodanin mit p-Nitroso-dimethylanilin in essigsaurer Lösung (Kučera, *M.* **35**, 142). — Dunkelrote Krystalle (aus Methanol). Schmilzt unscharf bei 206°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Äther, unlöslich in Wasser.

## 2. 2.4-Dioxo-5-formyl-oxazolidin, 2.4-Dioxo-oxazolidin-aldehyd-(5)

$C_4H_3O_4N$ = $\begin{array}{l}\quad\quad OC—NH \\ OHC\cdot H\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$.

**2.4-Dioxo-5-phenyliminomethyl-thiazolidin** bezw. **2.4-Dioxo-5-anilinomethylen-thiazolidin** $C_{10}H_8O_2N_2S$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot N:CH\cdot H\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dioxo-thiazolidin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140—150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1843). — Platten (aus Alkohol). F: 233°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

**4-Oxo-2-phenylimino-5-phenyliminomethyl-thiazolidin** bezw. **4-Oxo-2-phenyl-imino-5-anilinomethylen-thiazolidin** $C_{16}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot N:CH\cdot H\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—NH \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin mit $N^2$-Phenyl-pseudothiohydantoin auf 150° oder mit N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 248) auf 150—170° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1842). — Citronengelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 266,5°. Löslich in heißem Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol, fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Gasolin und Benzol.

**3 - Phenyl - 2.4 - dioxo - 5 - phenyliminomethyl - thiazolidin** bezw. **3 - Phenyl-2.4-dioxo-5-anilinomethylen-thiazolidin** $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N:CH\cdot H\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140—150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1843). Beim Kochen von 3-Phenyl-4-oxo-2-phenylimino-5-phenyliminomethyl-thiazolidin mit alkoh. Salzsäure (D., St.). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 192—193°. Schwer löslich in Alkohol.

**3 - Phenyl - 4 - oxo - 2 - phenylimino - 5 - phenyliminomethyl - thiazolidin** bezw. **3 - Phenyl - 4 - oxo - 2 - phenylimino - 5 - anilinomethylen - thiazolidin** $C_{22}H_{17}ON_3S$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N:CH\cdot H\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3.$N^2$-Diphenyl-pseudothiohydantoin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140—150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1841). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure N.N'-Diphenyl-harnstoff, 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-phenyliminomethyl-thiazolidin, 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und Anilinhydrochlorid.

**3 - o - Tolyl - 4 - oxo - 2 - o - tolylimino - 5 - phenyliminomethyl - thiazolidin** bezw. **3 - o - Tolyl - 4 - oxo - 2 - o - tolylimino - 5 - anilinomethylen - thiazolidin** $C_{24}H_{21}ON_3S$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N:CH\cdot H\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3.$N^2$-Di-o-tolyl-pseudothiohydantoin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 140° bis 150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1842). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200° bis 201°.

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

**4.5-Dioxo-3-acetyl-2-α-furyl-pyrrolidin** $C_{10}H_9O_4N$ = OC——CH·CO·CH$_3$ HC——CH / OC·NH·CH————C·O·CH.

**1-Phenyl-4.5-dioxo-3-acetyl-2-α-furyl-pyrrolidin** $C_{16}H_{13}O_4N$ = OC————CH·CO·CH$_3$ HC——CH / OC·N($C_6H_5$)·CH————C·O·CH. *B.* Aus Furfurol, Acetylbrenztraubensäureäthylester und Anilin in siedendem Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; *C.* 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 793). — Gelbgrüne Krystalle (aus Benzol oder 40%igem Alkohol). F: 190° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

## 3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

1. **2.9'.10'-Trioxo-2.3.9'.10'-tetrahydro-[anthraceno-1'.2':4.5-oxazol], [Anthrachinono-1'.2':4.5-oxazolon], 4.5-Phthalyl-benzoxazolon** $C_{15}H_7O_4N$, Formel I.



**[Anthrachinono-1'.2':4.5-thiazolon], 4.5-Phthalyl-benzthiazolon** $C_{15}H_7O_3NS$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Eintragen von Chlorameisensäureäthylester in eine alkoh. Lösung des Natriumsalzes des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons und Kochen des erhaltenen krystallinischen Reaktionsprodukts mit Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 250090; *C.* 1912 II, 883; *Frdl.* 11, 639). — Nadeln (aus Eisessig). F: 255°. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Alkalilauge sind orange.



**[Anthrachinono-1'.2':4.5-thiazolthion], 4.5-Phthalyl-benzthiazolthion** $C_{15}H_7O_2NS_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons und Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck auf 90—95° (BAYER & Co., D. R. P. 250090; *C.* 1912 II, 883; *Frdl.* 11, 639). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löst sich in Pyridin sowie in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Alkalilauge mit roter Farbe.



2. **5.9'.10'-Trioxo-5.6.9'.10'-tetrahydro-[anthraceno-2'.1':2.3-(1.4-oxazin)], 5.6-Phthalyl-phenmorpholon-(3)** $C_{16}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon mit Chloracetylchlorid in Xylol und Behandeln des beim Erkalten sich ausscheidenden, nicht näher beschriebenen 1-Chloracetamino-2-oxy-anthrachinons mit siedender, ca. 5%iger Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 290983; *C.* 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 469). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 265°. Löst sich in heißer verdünnter Natronlauge mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Anilin mit roter Farbe. Gibt mit alkal. Hydrosulfit-Lösung eine rote Küpe, aus der Baumwolle gelb angefärbt wird.

## 4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_4N$.



**6.9'.10'-Trioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[1-benzamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)]** $C_{22}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (SCHOLL, *M.* 34, 1022). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Alkalilaugen und Ammoniak. — Gibt mit Hydrosulfit in alkal. Lösung eine rote Küpe.

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die im Artikel Benzoylanthranil, *Hptw. Bd. XXVI, S.* 221 angeführte Literatur.

## 5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_4N$.

**5.6-Phthalyl-3-chinaldyliden-phthalid, Lacton der 3-{α-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-vinyl}-anthrachinon-carbonsäure-(2)** $C_{26}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid mit Chinaldin in Gegenwart von Zinkchlorid bis auf 190° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 230). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 380° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. — Bei der Kalischmelze tritt Geruch nach Chinolin auf.

# D. Tetraoxo-Verbindungen.

## 1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_5N$.

### Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{13}O_5N$.

1. *[Dianthrachinono-2′.3′:2.3; 2″.3″:5.6-(1.4-oxazin)], 2.3; 6.7-Diphthalyl-phenoxazin* $C_{28}H_{13}O_5N$, Formel I.

**[Dianthrachinono-2′.3′:2.3; 2″.3″:5.6-(1.4-thiazin)], 2.3; 6.7-Diphthalyl-phenthiazin** $C_{28}H_{13}O_4NS$, Formel II. *B.* Bei $3^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2.7-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin mit konz. Schwefelsäure auf 100—106° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1244). Aus Phenthiazin und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 105° (SCH., SEER). — Blauschwarze Krystalle (aus Nitrobenzol, Anilin oder Chinolin), die in feuchtem Zustand grünblau sind. F: ca. 380°. Löst sich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit dunkelblauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus dunkelroter Küpe hellgrünblau an. Liefert mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 200° einen rotbraunen Farbstoff, der Wolle graugrün färbt.

**10-Methyl-2.3; 6.7-diphthalyl-phenthiazin** $C_{29}H_{15}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 10-Methyl-2.7-bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin mit konz. Schwefelsäure auf 102—105° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1246). — Schwarze Krystalle (aus Anilin), die in feuchtem Zustand violett sind. F: ca. 370°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Die alkal. Küpe ist dunkelrot.

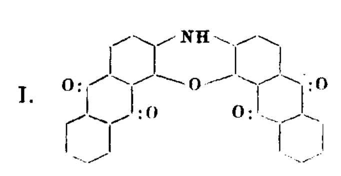
2. *1.2; 7.8-Diphthalyl-phenoxazin* $C_{28}H_{13}O_5N$, Formel III (vgl. a. No. 4).

**4-Brom-1.2; 7.8-diphthalyl-phenthiazin** $C_{28}H_{12}O_4NBrS$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit 1-Mercapto-anthrachinon (J. ULLMANN, F. ULLMANN, *B.* **45**, 833) oder Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid oder 1-Rhodan-anthrachinon (F. U., EISER, *B.* **49**, 2165) in Nitrobenzol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat. — Violette Nadeln. Schmilzt nicht bis 400°, sublimiert bei höherer Temperatur unter Zersetzung (U., U.). Sehr schwer löslich in siedendem Chinolin, etwas leichter in Diphenylamin

mit violetter Farbe; unlöslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt (U., U.). — Gibt mit Natriumhydrosulfit eine braunrote Küpe, aus der Baumwolle violettblau angefärbt wird (U., U.).

3. *[Dianthrachinono-2′.1′:2.3;1″.2″:5.6-(1.4-oxazin)], 3.4;5.6-Diphthalyl-phenoxazin* $C_{28}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-anthrachinon und 1-Chlor-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 266945; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 655). Beim Kochen von 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferpulver (H. F., D. R. P. 266946; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 656). Beim Erhitzen von Anthrachinonyl-(1)-[2-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 510) mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure auf 170—180° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (H. F., D. R. P. 273444; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 470). — Braunviolettes Krystallpulver (aus Chinolin). Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln; löst sich in kaltem Nitrobenzol mit violettroter, in siedendem Nitrobenzol mit rotstichig violetter, in kaltem Anilin mit blauer, in warmem Anilin mit violetter Farbe (H. F., D. R. P. 266945). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird daraus auf Zusatz von Wasser in rotvioletten Flocken gefällt (H. F., D. R. P. 266945). — Gibt eine braune Küpe, aus der Baumwolle nicht gefärbt wird (H. F., D. R. P. 266945). Beim Sulfurieren erhält man einen blauvioletten Farbstoff (H. F., D. R. P. 266945).

4. *Derivat des 1.2;7.8 (oder 3.4;7.8)-diphthalyl-phenoxazins* $C_{28}H_{13}O_5N$, Formel I (vgl. a. No. 2) oder II.



**1.2;7.8 (oder 3.4;7.8)-Diphthalyl-phenthiazin** $C_{28}H_{13}O_4NS$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2<{NH \atop S}>C_6H_2<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-anthrachinon oder 1-Chlor-anthrachinon und dem Kalium- bezw. Natriumsalz des 2-Amino-1-mercapto-anthrachinons in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin (BASF, D. R. P. 248171, 266952; *C.* **1912** II, 216; **1913** II, 2069; *Frdl.* **11**, 524, 659, 660). — Violettblaue Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge; löslich in Schwefelsäure mit grüner Farbe (BASF, D. R. P. 248171). — Gibt mit alkal. Natriumhydrosulfit-Lösung eine gelbbraune Küpe, aus der Baumwolle violettblau gefärbt wird (BASF, D. R. P. 248171).

## 2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_5N$.

**2-[Anthrachinonyl-(2)]-6.7-phthalyl-benzoxazol** $C_{29}H_{13}O_5N$, Formel III.

**4-Brom-2-[anthrachinonyl-(2)]-6.7-phthalyl-benzthiazol** $C_{29}H_{12}O_4NBrS$, Formel IV. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und dem Kaliumsalz der nicht näher beschriebenen Anthrachinon-monothiocarbonsäure-(2) (erhältlich aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und Kaliumsulfid) in siedendem Nitrobenzol (F. ULLMANN, D. R. P. 254743; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 634). — Pulver. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Aus der roten Küpe wird Baumwolle in gelblicholivfarbenen Tönen gefärbt.

# E. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. **7-Oxy-3-oxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin], 7-Oxy-phenmorpholon-(3)** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**7-[Carboxymethyl-mercapto]-phenmorpholon-(3)** $C_{10}H_9O_3NS_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure (Ergw. Bd. VI, S. 412) bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure oder mit Natriumamalgam in Methanol (FINZI, BOTTIGLIERI, *G.* **48** II, 115, 118). — Nadeln (aus Wasser). F: 210°. — $NaC_{10}H_8O_3NS_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — Silbersalz. Amorph. Löslich in Säuren und Ammoniak.

**7-[Carboxymethyl-sulfon]-sulfazon** $C_{10}H_9O_7NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-m-phenylen-bis-sulfonessigsäure (Ergw. Bd. VI, S. 412) mit Zinn und konz. Salzsäure (FINZI, BOTTIGLIERI, *G.* **48** II, 116, 120). — Nadeln (aus Wasser). F: 219° (Zers.). — Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo2⟩-[7-(carboxymethyl-sulfon)-sulfazon] (S. 363).

2. **6-[γ-Oxy-allyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin** $C_9H_9O_3N$ = HC=CH—C·CO·CH₃ / HO·CH:CH·CH:C—O—N ist desmotrop mit 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin (S. 319).

**6-[γ-Carbomethoxy-allyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin** $C_{11}H_{11}O_5N$ = HC=CH—C·CO·CH₃ / CH₃·O₂C·O·CH:CH·CH:C—O—N. *B.* Beim Eintragen von Chlorameisensäure-methylester in eine Lösung von 6-[β-Formyl-äthyliden]-3-acetyl-1.2-oxazin (S. 319) in kalter 1n-Natronlauge (DIELS, ROEHLING, *B.* **51**, 834). — Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Petroläther. Löst sich langsam in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit absol. Alkohol unter Gasentwicklung.

3. **6-Oxo-3-oxymethyl-2-phenyl-morpholin, 3-Oxymethyl-2-phenyl-morpholon-(6)** $C_{11}H_{13}O_3N = O<\begin{matrix}CO\text{———————}CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\end{matrix}>NH$.

**4.4-Dimethyl-6-oxo-3-methoxymethyl-2-phenyl-morpholiniumhydroxyd (?)** $C_{14}H_{21}O_4N = O<\begin{matrix}CO\text{———————}CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\end{matrix}>N(CH_3)_2\cdot OH(?)$. — Chlorid. *B.* Beim Erhitzen von 1²-Dimethylamino-1¹-oxy-1³-methoxy-1-propyl-benzol mit Chloressigester auf dem Wasserbad (BEAUFOUR, *Bl.* [4] **13**, 353). Krystalle. F: 168°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_9H_7O_3N$.

1. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*** $C_9H_7O_3N$ = H₂C—C·C₆H₄·OH / OC·O·N.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) bezw. 5-Oxy-3-[2-methoxy-phenyl]-isoxazol** $C_{10}H_9O_3N$ = H₂C—C·C₆H₄·O·CH₃ / OC·O·N bezw. HC—C·C₆H₄·O·CH₃ / HO·C·O·N *(S. 292)*. Kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden in siedender alkoholischer Lösung, schneller

bei Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin, zu Verbindungen $\begin{array}{l} Ar\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot O\cdot N \end{array}$ (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 236). Liefert beim Erhitzen mit 5-Brom-isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad [5-Brom-indol-(2)]-[3-(2-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4578).

2. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*** $C_9H_7O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$

**3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **5-Oxy-3-[3-methoxy-phenyl]-isoxazol** $C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 292).* Reagiert mit aromatischen Aldehyden und mit 5-Brom-isatinchlorid analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 236).

3. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-isoxazolon-(5)*** $C_9H_7O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$

**3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5)** bezw. **5-Oxy-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol** $C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 292).* Zersetzt sich bei 140—141° (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* 43, 75). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (HA., HEIL.). — Beim Behandeln der Lösung in 1n-Natronlauge mit Natriumnitrit und Eintragen der Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure erhält man 5-Oxo-4-oximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin (S. 364) (HA., HEIL.). Reagiert mit aromatischen Aldehyden und mit 5-Brom-isatinchlorid analog 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 236).

**3-[4-Äthoxy-phenyl]-isoxazolon-(5)-imid** bezw. **5-Amino-3-[4-äthoxy-phenyl]-isoxazol** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \\ HN:C\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \\ H_2N\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus $\beta$-Imino-$\beta$-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril (Ergw. Bd. X, S. 462) und Hydroxylamin (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 184). — Nadeln. F: 127°.

## 2. 5-Oxo-3-oxymethyl-4-phenyl-isoxazolin, 3-Oxymethyl-4-phenyl-isoxazolon-(5) $C_{10}H_9O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot OH \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$

**3-Phenoxymethyl-4-phenyl-isoxazolon-(5)** bezw. **5-Oxy-3-phenoxymethyl-4-phenyl-isoxazol** $C_{16}H_{13}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von $\gamma$-Phenoxy-$\alpha$-phenyl-acetessigsäureamid mit salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig-Lösung (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—162° (Zers.).

**3-Phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazolon-(5)-imid** bezw. **5-Amino-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazol** $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = \begin{array}{l} C_6H_4Cl\cdot HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ HN:C\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_4Cl\cdot C\text{——}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus $\gamma$-Phenoxy-$\alpha$-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Alkalien.

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

**5-Oxo-3-methyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-Methyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{11}H_9O_3N = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C & — & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**3-Methyl-4-anisal-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C & — & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Aufbewahren einer alkoh. Lösung von Acetessigester mit salzsaurem Hydroxylamin in Pyridin + Wasser und Versetzen des Gemisches mit Anisaldehyd und verd. Salzsäure (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 965). Beim Aufkochen von Acetessigester mit Hydroxylamin und Anisaldehyd in verd. Alkohol (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 47). Beim Kochen von 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) mit alkoh. Ammoniak und Anisaldehyd (B., B., *G.* **45** II, 48). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + wenig Isoamylalkohol). F: 174° (B., B.), 178° (D., G.). Stark lichtbrechend (B., B.). Löslich in Chloroform, schwer und anscheinend nicht ganz unzersetzt löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig (D., G.). Löst sich in Kalilauge zunächst unverändert; beim Aufbewahren oder beim Erwärmen der alkal. Lösung findet aber Zersetzung statt (D., G.). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit warmem alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von wenig Benzaldehyd und unter Luftzutritt 3-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(4)-amid (B., B.). Gibt beim Erhitzen mit N.N'-Diphenylformamidin auf 140° 3-Methyl-4-phenyliminomethyl-isoxazolon-(5) und Anisalanilin (D., G.).

## d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. **Anhydro-[2.5-dioxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)]** $C_{10}H_5O_3N$, Formel I.

I. [Strukturformel: O—N, ·OH, O]  II. [Strukturformel: $O_2S$—N, ·OH, O]

**Anhydro-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)]**, „Oxynaphthsultamchinon“ $C_{10}H_5O_4NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 425) mit 0,25n-Natronlauge (ZINCKE, *A.* **412**, 92). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + wenig konz. Salzsäure), bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 230°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe. Ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür-Lösung oder beim Behandeln mit Natriumdisulfid 3.4-Dioxy-naphthsultam (S. 256). Gibt bei der Einw. von Chlor in Chloroform Anhydro-[3.3-dichlor-1.2-dioxo-4-imino-tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(5)] (S. 337). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht keine Acetylverbindung. Beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig erhält man Anhydro-[2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] zurück. Liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol [Chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam] (Syst. No. 4671) (Z., *A.* **412**, 106). — Natriumsalz. Rote Blättchen. Unzersetzt löslich in viel Natronlauge mit rötlicher Farbe. Fast unlöslich in 2n-Soda-Lösung. — Anilinsalz. Orangerote Nadeln.

[Strukturformel: $O_2S$—N, ·Cl, ·OH, O]

**Anhydro-[3-chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)]**, „Chloroxynaphthsultamchinon“ $C_{10}H_4O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[2.3-dichlor-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 287) mit 2n-Natronlauge (ZINCKE, *A.* **412**, 100). Beim Kochen von Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) mit krystallisiertem Natriumacetat in Eisessig (Z.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), Prismen (aus Benzol oder Xylol). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol. Löst sich in Wasser und Alkohol mit tiefroter Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure unverändert aus. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in heißem Eisessig 2-Chlor-3.4-dioxy-naphthsultam (S. 256). Bei der Einw. von Chlor in Chloroform oder Eisessig erhält man Anhydro-[3.3-dichlor-1.2-dioxo-4-imino-tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(5)] (S. 337). Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit Anilin in heißer alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht nur das Anilinsalz (s. u.). Liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol 2-Chlor-[chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam] (Syst. No. 4671) (Z., *A.* **412**, 108). — Natriumsalz. Rot. Fast unlöslich in 2n-Soda-Lösung. Löst sich in viel Natronlauge mit rötlicher Farbe. — Anilinsalz. Rote Nadeln.

**2. 3-Oxy-3-α-furyl-phthalimidin** $C_{12}H_9O_3N$, Formel I.

**3-Oxy-3-α-thienyl-phthalimidin** $C_{12}H_9O_2NS$, Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 711.

I. $C_6H_4$ <CO—NH / C(OH)·C·O·CH, HC—CH>  II. $C_6H_4$ <CO—NH / C(OH)·C·S·CH, HC—CH>

## e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

**1. 7-Oxy-phenoxazon-(2), Resorufin** $C_{12}H_7O_3N$, Formel III.

**7-Methoxy-phenoxazon-(2), Resorufinmethyläther** $C_{13}H_9O_3N$, Formel IV, s. S. 257.

III. HO· … N … O … :O  IV. $CH_3$·O· … N … O … :O

**2. Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{14}H_{11}O_3N$.

1. ***6-Oxo-2-[2-oxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_3N$, Formel V.

V. CO—O, NH—CH·$C_6H_4$·OH  VI. CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_4$·O·$CH_3$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[2-methoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von [2-Methoxy-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Ekeley, Clinton, *Am. Soc.* **35**, 283). — Hellgelbe Prismen (aus Methanol). F: 165°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[2-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Salicylalanthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Ekeley, Dean, *Am. Soc.* **34**, 164). — Krystalle (aus Methanol). F: 162°.

CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_4$·O·CO·$CH_3$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-brom-2-oxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{12}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4-Brom-salicylal]-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 536) mit überschüssigem Acetanhydrid (Ekeley, Clinton, *Am. Soc.* **35**, 283). — Pyramiden (aus Methanol). F: 170°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_3$Br·OH

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (?)** $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 3-Acetyl-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin beim Erhitzen von [3.5-Dibrom-salicylal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (Ekeley, Poe, *Am. Soc.* **37**, 583). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 274°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_2Br_2$·OH (?)

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{13}O_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Farblose Prismen (Ekeley, Poe, *Am. Soc.* **37**, 584). F: 153°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther.

CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_2Br_2$·O·CO·$CH_3$

2. ***6-Oxo-2-[3-oxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_3N$, Formel VII.

VII. CO—O, NH—CH·$C_6H_4$·OH  VIII. CO—O, N(CO·$CH_3$)—CH·$C_6H_4$·O·CO·$CH_3$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel VIII. *B.* Beim Erhitzen von [3-Oxy-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Ekeley, Slater, *Am. Soc.* **36**, 606). — Krystalle (aus Benzol). F: 124°.

3. *6-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin* $C_{14}H_{11}O_3N$, Formel VII (S. 357).

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Anisalanthranilsäure mit 1 Mol Acetanhydrid in Xylol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* 37, 584). — Krystalle. F: 118°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther.

CO·O, N, CH·$C_6H_4$·O·$CH_3$, CO·$CH_3$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4-Oxy-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* 34, 164). — Prismen (aus Methanol). F: 148°.

CO·O, N, CH·$C_6H_4$·O·CO·$CH_3$, CO·$CH_3$

## f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

**4-Oxo-5-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin, 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolon-(4)** $C_{15}H_{11}O_3N$ = OC——C·$C_6H_4$·OH / $C_6H_5$·HC·O·N.

**5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim** $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = HO·N:C——C·$C_6H_4$·O·$CH_3$ / $C_6H_5$·HC·O·N ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol, S. 438.

## g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_7O_3N$.

1. *5-Oxy-3.4(CO)-benzoylen-α.β-benzisoxazol, 5-Oxy-3.4(CO)-benzoylen-indoxazen, Anhydro-[1.4-dioxy-anthrachinon-oxim-(9)]* $C_{14}H_7O_3N$, Formel I.

I. N——O, C, CO, OH    II. N——S, C, CO, SH

**5-Mercapto-3.4(CO)-benzoylen-α.β-benzisothiazol, Anhydro-[1.4-dimercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („1-Anthrathiazol-4-mercaptan") $C_{14}H_7ONS_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dirhodan-anthrachinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 719) mit Natriumsulfid und Schwefel in 10%igem Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* 1910 I, 69; *Frdl.* 9, 744). — Gelbe Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist gelb und wird auf Zusatz von Alkali rot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Färbt chromierte Wolle gelbbraun.

**5-p-Tolylmercapto-3.4(CO)-benzoylen-α.β-benzisothiazol, Anhydro-[1-mercapto-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („4-Thiotolyl-1-anthrachinothiazol") $C_{21}H_{13}ONS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolylmercapto-4-rhodan-anthrachinon mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° (GATTERMANN, *A.* 393, 194). — Gelbe Blätter (aus Pyridin). F: 210°.

N——S, C, CO, S·$C_6H_4$·$CH_3$

2. *Anhydro-[1.5-dioxy-anthrachinon-oxim-(9)]* $C_{14}H_7O_3N$, Formel III.

III. N——O, C, CO, HO    IV. N——S, C, CO, $CH_3$·S

**Anhydro-[1-mercapto-5-methylmercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** (5-Methylmercapto-1-anthrachinothiazol) $C_{15}H_9ONS_2$, Formel IV. *B.* Beim Aufkochen von Anhydro-[1-mercapto-5-rhodan-anthrachinon-oxim-(9)] (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Eintragen von Methyljodid in die erhaltene rote Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 136, 195). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 245°.

**Anhydro-[1-mercapto-5-rhodan-anthrachinon-oxim-(9)]** („5-Rhodan-1-anthrachinothiazol") $C_{15}H_6ON_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anhydro-[5-amino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)] (S. 426) und Kaliumrhodanid durch Verkochen (GATTERMANN, *A.* 393, 195). — Goldglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 276°.

N——S, C, CO, NC·S

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Blättchen. F: 150°.

2. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Nadeln. F: 110°.

3. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-benzal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Blättchen. F: 170°.

4. ***5-Oxo-3-phenyl-4-salicylal-isoxazolin, 3-Phenyl-4-salicylal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 295).* Bildet mit Zinntetrachlorid in Chloroform oder Benzol eine nicht näher beschriebene, rote Additions-Verbindung (A. MEYER, *A. ch.* [9] **1**, 279).

**3-Phenyl-4-[2-methoxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 2-Methoxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (A. MEYER, *C. r.* **155**, 842; *A. ch.* [9] **1**, 263). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — $2C_{17}H_{13}O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform oder Benzol (M., *C. r.* **156**, 716). Orangefarbenes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 130°. Wird an feuchter Luft gelb und nimmt im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an. Unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

**3-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 3-Phenyl-4-salicylal-isoxazolon-(5) in Acetanhydrid mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (A. MEYER, *C. r.* **155**, 842; *A. ch.* [9] **1**, 267). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 142—143° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Unlöslich in Alkalien.

5. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[3-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[3-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; OC\cdot O\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzaldehyd mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und etwas Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (A. MEYER, *A. ch.* [9] **1**, 263). — Blaßgelbe Nadeln. F: 197° (Zers.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe, die rasch verschwindet; beim Neutralisieren wird die Lösung wieder gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

6. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot N\end{array}$.

**3-Phenyl-4-anisal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—C\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot N\end{array}$ (*S. 295*). — Verbindung mit Zinntetrachlorid $C_{17}H_{13}O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform oder Benzol (A. MEYER, *C. r.* **156**, 716; *A. ch.* [9] **1**, 278). Dunkelgelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 155°. Unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

7. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[3-oxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3-oxy-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

**2-Phenyl-4-[3-methoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PSCHORR, *A.* **391**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung 3-Methoxy-phenylessigsäure und Benzoesäure.

**2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{18}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ (*S. 296*). Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure (FLATOW, *H.* **64**, 380).

**2-Phenyl-4-[6-brom-3-methoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{12}O_3NBr$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Aufkochen von 6-Brom-3-methoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PSCHORR, *A.* **391**, 50). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Akohol). F: 175°. — Liefert beim Lösen in warmen verdünnten Laugen 6-Brom-α-benzimino-3-methoxy-hydrozimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 463). Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung entstehen Benzoesäure, 6-Brom-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure und 6-Brom-3-methoxy-toluol.

8. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[4-oxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[4-oxy-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

**2-Phenyl-4-anisal-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ (*S. 296*). Leicht löslich in heißem Essigester und in heißer Essigsäure, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 19). Zur Überführung in 4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure vgl. auch WAKEMAN, D., *J. biol. Chem.* **9**, 150; CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1036.

9. ***2-Oxo-3-[3-oxy-cumaronyl-(2)]-indolin, 3-[3-Oxy-cumaronyl-(2)]-oxindol*** $C_{16}H_{11}O_3N$, Formel I.




**3-[3-Oxy-thionaphthenyl-(2)]-oxindol, Leukobase des Thioindigoscharlachs R** $C_{16}H_{11}O_2NS$, Formel II s. bei Thioindigoscharlach R, S. 343.

**3. 3-Oxy-2′-oxo-4′-phenyl-2.3-dihydro-[(1.2-pyrano)-5′.6′:2.3-indol], 6-Oxy-4-phenyl-5.6-dihydro-[indolo-2′.3′:5.6-pyron-(2)]** $C_{17}H_{13}O_3N$, Formel III, ist desmotrop mit β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure, Ergw. Bd. XX/XXII, S. 560.




**6-Acetoxy-4-phenyl-5.6-dihydro-[indolo-2′.3′:5.6-pyron-(2)]**, Acetylindoxylzimtsäure $C_{19}H_{15}O_4N$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **52**, 1705. —

*B.* Durch 1-stdg. Kochen von 1 Tl. β-Indoxylzimtsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 560) mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1651). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 167° (SCH.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol; unlöslich in kalter Natronlauge (SCH.). — Löst sich in kochender Natronlauge allmählich unter Verseifung und Rückbildung von β-Indoxylzimtsäure (SCH.). Liefert mit Phenylhydrazin in warmem Eisessig β-[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 691) (SCH.).

## h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

### 1. 3-Oxo-2-[3-oxy-cumaronyl-(2)-methylen]-indolin, 2-[3-Oxy-cumaronyl-(2)-methylen]-indoxyl $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel I.

I. $C_6H_4$ —CO ... HO·C— ; NH—C:CH—C·O (benzene ring fused)    II. $C_6H_4$ —CO ... HO·C— ; NH—C:CH—C·S (benzene ring fused)

**2-[3-Oxy-thionaphthenyl-(2)-methylen]-indoxyl** $C_{17}H_{11}O_2NS$, Formel II. *B.* Bei der Kondensation von Indoxyl mit 3-Oxy-thionaphthen-aldehyd-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 307) in heißem verdünntem Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure (FRIEDLAENDER, RISSE, *B.* **47**, 1929). — Braunrote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Löslich in warmer Natronlauge mit violettblauer Farbe. — Natriumsalz. Cantharidengrün schimmernde Nädelchen. Zersetzt sich allmählich beim Kochen seiner Lösungen an der Luft.

### 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)*** $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{15}O_3N =$ $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Zimtaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Krystalle. F: 163°.

2. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)*** $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{15}O_3N =$ $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Zimtaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Krystalle. F: 146—147°.

3. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)*** $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-cinnamal-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{15}O_3N =$ $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Zimtaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangefarbene Nadeln. F: 163°.

4. ***6-Oxo-2-[4-oxy-naphthyl-(1)]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4$ —CO—O ; —NH—CH·$C_{10}H_6$·OH

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{22}H_{17}O_5N =$ $C_6H_4<^{CO\text{———}O}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

### i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

**Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{13}O_3N$.**

1. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5)*** $C_{20}H_{13}O_3N$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C$—N / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$.

**2-Phenyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5)** $C_{21}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C$—N / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 57). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 2-Methoxy-1-methyl-naphthalin und [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-brenztraubensäure (Ergw. Bd. X, S. 469).

2. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[4-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[4-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5)*** $C_{20}H_{13}O_3N$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C$—N / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$.

**2-Phenyl-4-[4-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5)** $C_{21}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C$—N / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 59). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Petroläther und Äther, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgender Behandlung mit 10%igem Wasserstoffperoxyd in der Kälte [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Ergw. Bd. X, S. 149).

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$.

**2.4-Dioxo-5-oxymethyl-oxazolidin** $C_4H_5O_4N$ = OC—NH / $HO\cdot CH_2\cdot HC\cdot O\cdot CO$.

**4-Oxo-2-imino-5-oxymethyl-oxazolidin, 5-Oxymethyl-pseudohydantoin** $C_4H_6O_3N_2$ = OC—NH / $HO\cdot CH_2\cdot HC\cdot O\cdot C:NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Glycerinsäuremethylester und Guanidin in Methanol oder besser in Alkohol (TRAUBE, ASCHER, *B.* 46, 2083). — Prismen (aus Wasser). F: 197°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol; sehr schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$.

**2.5-Dioxo-3.4-[β-oxy-trimethylen]-oxazolidin** $C_6H_7O_4N$ = $O<\begin{matrix}CO-CH-CH_2\\CO-N-CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$.

**5-Oxo-2-phenylimino-3.4-[β-oxy-trimethylen]-thiazolidin** $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ = $S<\begin{matrix}CO-CH-CH_2\\C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N-CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$. Vgl. hierzu 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-2-thiohydantoin, Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 490.

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$.

**5.6-Dioxy-3-oxo-α.β-benzisoxazolin, 5.6-Dioxy-α.β-benzisoxazolon** $C_7H_5O_4N$, Formel I.

**5.6-Dimethoxy-α.β-benzisothiazolon-1-dioxyd, Veratrumsäuresulfinid, 5.6-Dimethoxy-saccharin** $C_9H_9O_5NS$, Formel II.

I. HO·, HO·(C₆H₂)<CO, O–NH>   II. CH₃·O·, CH₃·O·(C₆H₂)<CO, SO₂–NH>

*B.* Aus Homoveratrolsulfonsäureamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 71) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 956). — Schwach sauer und bitter schmeckende Krystalle (aus viel Eisessig), Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 275° und ist bei 290° völlig geschmolzen. Sehr schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kalter Soda-Lösung und warmer Natriumacetat-Lösung. Sehr beständig gegen Alkalien. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Schmeckt nicht süß.

**2-Methyl-5.6-dimethoxy-saccharin** $C_{10}H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dimethoxy-saccharin mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 956). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in kalter verdünnter Kalilauge; wird beim Kochen mit Kalilauge allmählich gelöst; beim Ansäuern der Lösung in der Siedehitze fällt wieder 2-Methyl-5.6-dimethoxy-saccharin aus.

CH₃·O·, CH₃·O·(C₆H₂)<CO, SO₂–N·CH₃>

## d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_4N$.

1. *4'.5'-Dioxy-6-oxo-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)]* $C_8H_5O_4N$, Formel III.

**4'.5'-Dimethoxy-6-oxo-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)], Anhydrometaopiansäureoxim** $C_{10}H_9O_4N$, Formel IV.

III. HO·, HO·(C₆H₂)<CH:N, CO–O>   IV. CH₃·O·, CH₃·O·(C₆H₂)<CH:N, CO–O>

*B.* Beim Behandeln von Metaopiansäure (Ergw. Bd. X, S. 484) mit konz. Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung unter Zusatz von Alkohol (Perkin, *Soc.* **109**, 929). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Lagert sich bei 132—135° in Metahemipinimid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 478) um.

2. *3'.4'-Dioxy-6-oxo-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)]* $C_8H_5O_4N$, Formel V.

**3'.4'-Dimethoxy-6-oxo-[benzo-1'.2':4.5-(1.2-oxazin)], Anhydroopiansäureoxim** $C_{10}H_9O_4N$, Formel VI (*S. 300*).

V. HO·, HO·(C₆H₂)<CH:N, CO–O>   VI. CH₃·O·, CH₃·O·(C₆H₂)<CH:N, CO–O>

F: 113,5—114,5° (Roth, *Z. El. Ch.* **16**, 660). Mittlere spezifische Wärme zwischen 20° und 50°: 0,272 cal/g.

3. *7-Oxy-2.3-dioxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin], 7-Oxy-2.3-dioxo-phenmorpholin* $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO·(C₆H₃)<NH–CO, O–CO>

**7-[Carboxymethyl-sulfon]-3-oxo-2-[4-sulfo-phenylhydrazono]-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[3-oxy-7-(carboxymethyl-sulfon)-(benzo-1.4-thiazin)-1-dioxyd], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[7-(carboxymethyl-sulfon)-sulfazon]** $C_{16}H_{13}O_{10}N_3S_3$, Formel VII bezw. VIII, bezw. weitere

VII. HO₂C·CH₂·SO₂·(C₆H₃)<NH–CO, SO₂–C:N·NH·C₆H₄·SO₃H>

VIII. HO₂C·CH₂·SO₂·(C₆H₃)<NH–C·OH, SO₂–C·N:N·C₆H₄·SO₃H>

desmotrope Formen. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und 7-[Carboxymethyl-sulfon]-sulfazon (S. 354) in alkal. Lösung (Finzi, Bottiglieri, *G.* **48** II, 117, 121). — Rote Nadeln (aus alkal. Lösung durch Schwefelsäure gefällt). — Färbt Seide in wäßr. Lösung bei 40—50° orangegelb.

**7-[Carboxymethyl-sulfon]-3-oxo-2-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-dihydro-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd** bezw. **[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[3-oxy-7-(carboxymethyl-sulfon)-(benzo-1.4-thiazin)-1-dioxyd], [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[7-(carboxymethyl-sulfon)-sulfazon]** $C_{20}H_{15}O_{10}N_3S_3$, Formel I bezw. II bezw. weitere desmotrope Formen.

I. $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{NH\cdot CO \atop SO_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H}$

II. $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{NH\cdot C\cdot OH \atop SO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H}$

*B.* Aus 7-[Carboxymethyl-sulfon]-sulfazon (S. 354) und 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung (FINZI, BOTTIGLIERI, *G.* **48** II, 117, 121). — Niederschlag. Färbt Seide goldgelb.

**Verbindung** $C_{29}H_{21}O_{10}N_5S_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man kuppelt tetrazotiertes Benzidin mit 1 Mol Salicylsäure und dann mit 1 Mol 7-[Carboxymethyl-sulfon]-sulfazon (S. 354) in alkal. Lösung (FINZI, BOTTIGLIERI, *G.* **48** II, 117, 121). — Dunkelbrauner Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Färbt Seide direkt olivgrünlichgelb an.

III. $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{NH\cdot CO \atop SO_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H}$

IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{NH\cdot C\cdot OH \atop SO_2\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H}$

**2. Verbindung** $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4<{CO-O-CH_2 \atop CO\cdot NH\cdot CH_2}>CH\cdot OH$.

**Verbindung** $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4<{CO-O-CH_2 \atop CO\cdot N(NO)\cdot CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Man löst N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 369) in warmer 4,2n-Kalilauge und gibt zu der auf 0° abgekühlten Lösung 10%ige Salzsäure und Natriumnitrit (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 821). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 104° zu einer schaumigen Masse.

## e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$.

**1. 4.5-Dioxo-3-[4-oxy-phenyl]-isoxazolin** $C_9H_5O_4N = {OC - C\cdot C_6H_4\cdot OH \atop OC\cdot O\cdot N}$.

**5-Oxo-4-oximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin** $C_{10}H_8O_4N_2 = {HO\cdot N:C - C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \atop OC\cdot O\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) in 1n-Natronlauge mit Natriumnitrit und kalter verdünnter Schwefelsäure (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 75). — Gelbliche Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Wird über Phosphorpentoxyd wasserfrei und zersetzt sich dann bei 149°. Leicht löslich in heißem Alkohol mit roter Farbe, schwer in heißem Wasser. — Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid 5-Oxo-4-methyloximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin. — $NH_4C_{10}H_7O_4N_2$. Zinnoberroter Niederschlag. — $NaC_{10}H_7O_4N_2$. Orangerot. Leicht löslich in Alkohol mit carminroter Farbe, löslich in Pyridin mit violetter Farbe. — $KC_{10}H_7O_4N_2$. Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Pyridin mit tiefvioletter Farbe. — $AgC_{10}H_7O_4N_2$. Existiert in einer instabilen rosa Form, die in trockenem Zustand haltbar ist, in feuchtem Zustand aber rasch in eine stabile blaue Form übergeht. — $AgC_{10}H_7O_4N_2 + 2NH_3$. Rote Krystalle (aus alkoh. Ammoniak).

**5-Oxo-4-methyloximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin** $C_{11}H_{10}O_4N_2 = {CH_3\cdot O\cdot N:C - C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \atop OC\cdot O\cdot N}$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 5-Oxo-4-oximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolins (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 76). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit gelblicher Farbe. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4-[4-Methoxy-phenyl]-furazan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4601).

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_4N$.

1. ***2.4-Dioxo-5-salicylal-oxazolidin*** $C_{10}H_7O_4N = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}NH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$.

**3 - Phenyl - 2.4 - dioxo - 5 - salicylal - thiazolidin** $C_{16}H_{11}O_3NS = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$ *(S. 301)*. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin mit Salicylaldehyd, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (ANDREASCH, *M.* **38**, 127). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236° (MARKLEY, REID, *Am. Soc.* **52** [1930], 2983, 2984). Löslich in siedendem Alkohol und warmem Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (A., *M.* **38**, 127, 128). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser oder alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid und Natronlauge 3-Benzylmercapto-cumarin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 306) (A., *M.* **38**, 128; **39**, 430).

**3-Phenyl-4-oxo-2-imino-5-salicylal-thiazolidin, 3-Phenyl-5-salicylal-pseudothiohydantoin** $C_{16}H_{12}O_2N_2S = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:NH \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-pseudothiohydantoin mit Salicylaldehyd in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat (ANDREASCH, *M.* **39**, 126). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 244°. Leicht löslich in Benzoesäureäthylester und Anilin, schwer in Alkohol und Eisessig in der Wärme, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — Wird beim Kochen mit Alkalilauge zersetzt.

**3 - Isobutyl - 4 - oxo - 2 - thion - 5 - salicylal - thiazolidin, 3 - Isobutyl - 5 - salicylal-rhodanin** $C_{14}H_{15}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$. *B.* Aus N-Isobutyl-rhodanin und Salicylaldehyd beim Kochen in Eisessig (NÄGELE, *M.* **33**, 945). — Chromgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**3-Isoamyl-4-oxo-2-thion-5-salicylal-thiazolidin, 3-Isoamyl-5-salicylal-rhodanin** $C_{15}H_{17}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot C_5H_{11} \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$. *B.* Aus N-Isoamyl-rhodanin und Salicylaldehyd in siedendem Eisessig (STIEGER, *M.* **37**, 637). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 175°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***2.4-Dioxo-5-[4-oxy-benzal]-oxazolidin*** $C_{10}H_7O_4N = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}NH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$.

**4 - Oxo - 2 - thion - 5 - [4 - oxy - benzal] - thiazolidin, 5 - [4 - Oxy - benzal] - rhodanin** $C_{10}H_7O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}NH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$ *(S. 302)*. *B.* Beim Erhitzen von Rhodanin mit 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **39**, 435). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 260° und ist bei 274° völlig geschmolzen. Löslich in Aceton und siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol, Petroläther und siedendem Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit Barytwasser 4-Oxy-α-mercapto-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 464).

**3 - Isobutyl - 5 - [4 - oxy - benzal] - rhodanin** $C_{14}H_{15}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Isobutyl-rhodanin mit 4-Oxy-benzaldehyd in siedendem Eisessig (NÄGELE, *M.* **33**, 946). — Gelbe Krystalle. F: 153°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**3 - Isobutyl - 5 - anisal - rhodanin** $C_{15}H_{17}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (NÄGELE, *M.* **33**, 947). — *B.* Aus N-Isobutyl-rhodanin und Anisaldehyd beim Kochen in Eisessig (N.). — Chromgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**3-Isoamyl-5-[4-oxy-benzal]-rhodanin** $C_{15}H_{17}O_2NS_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC{-}{-}N\cdot C_5H_{11} \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{array}$. *B.* Beim Kochen von N-Isoamyl-rhodanin und 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig (STIEGER,

*M.* 37, 638). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**3-Isoamyl-5-anisal-rhodanin** $C_{16}H_{19}O_2NS_2$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\quad OC\text{—}N\cdot C_5H_{11}\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Beim Kochen von N-Isoamyl-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (STIEGER, *M.* 37, 638). — Chromgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**3-Phenyl-5-[4-oxy-benzal]-rhodanin** $C_{16}H_{11}O_2NS_2$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad OC\text{—}N\cdot C_6H_5\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-rhodanin mit 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 39, 436). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 285°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig und Äther mit gelber Farbe; schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumisoamylat-Lösung 4-Oxy-α-mercapto-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 464).

**3-Phenyl-5-anisal-rhodanin** $C_{17}H_{13}O_2NS_2$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\quad OC\text{—}N\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$ *(S. 303).* Liefert beim Kochen mit Barytwasser oder alkoh. Kalilauge Phenylsenföl und 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 464) (BUTSCHER, *M.* 32, 17).

**3-[4-Methoxy-phenyl]-5-[4-oxy-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{13}O_3NS_2$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad OC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-benzaldehyd mit N-[4-Methoxy-phenyl]-rhodanin in Eisessig (ANTULICH, *M.* 31, 894). — Chromgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 258° unter Braunfärbung. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

**5-[4-Oxy-benzal]-rhodanin-[α-propionsäure]-(3)** $C_{13}H_{11}O_4NS_2$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad OC\text{—}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd mit Rhodanin-N-[α-propionsäure] in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 31, 792). — Hellgelbe Nadeln oder Krusten (aus Wasser). Sintert bei 190° und schmilzt bei 205—210° unter Bildung eines rötlichen Sublimats. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-(4-oxy-benzal)-rhodanin]** $C_{22}H_{16}O_4N_2S_4$ = $\left[\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad OC\text{—}N\cdot CH_2\text{—}\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}\right]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin mit 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 955). — Braungelbe Krystalle. Wird beim Erhitzen oberhalb 200° dunkelbraun und verkohlt bei 300°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-anisal-rhodanin]** $C_{24}H_{20}O_4N_2S_4$ = $\left[\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\quad OC\text{—}N\cdot CH_2\text{—}\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}\right]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin mit Anisaldehyd in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 956). — Dunkelgelbe Krystalle. Wird bei 230° braun und schmilzt bei 262°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

## f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

**4-[4-Oxy-benzal]-3-acetyl-isoxazolon-(5)** $C_{12}H_9O_4N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot O\cdot N\end{array}$.

**4-Anisal-3-acetyl-isoxazolon-(5)** $C_{13}H_{11}O_4N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot O\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von β-Isonitroso-lävulinsäure mit Anisaldehyd in 37%iger Salzsäure unter Eiskühlung (DIELS, SCHLEICH, *B.* 49, 288). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Äther, Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

## g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_4N$.

1. ***6-Oxo-2-[2.4-dioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{NH - CH \cdot C_6H_3(OH)_2}$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[2.4-dioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{13}O_5N = C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2.4-Dioxy-benzal]-anthranilsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 284). — Krystalle (aus Methanol). F: 192°.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-methoxy-2-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{19}H_{17}O_6N = C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzal]-anthranilsäure mit 1 Mol Acetanhydrid in Xylol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 585). — Krystalle (aus Xylol). F: 187°.

2. ***6-Oxo-2-[3.4-dioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin*** $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{NH - CH \cdot C_6H_3(OH)_2}$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3.4-dioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{13}O_5N = C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[3.4-Dioxy-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 282). — Nadeln (aus Methanol). F: 121°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{17}O_5N = C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2}$. *B.* Beim Kochen von 2-[3.4-Dimethoxy-benzal]-anthranilsäure mit 1 Mol Acetanhydrid in Xylol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 585). — Krystalle (aus Xylol + Alkohol). F: 106°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther.

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{19}H_{17}O_6N = C_6H_4 \langle {}^{CO - O}_{N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Vanillalanthranilsäure mit 1 Mol Acetanhydrid in Xylol (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 164; E., POE, *Am. Soc.* **37**, 585). — Krystalle (aus Xylol). F: 141° (E., P.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther.

## h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_4N$.

1. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$ $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C - C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ / $OC \cdot O \cdot N$.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N =$ $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 4-Oxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Nadeln. F: 218°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-anisal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_4N =$ $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot N$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Anisaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Schwefelgelbe Krystalle. F: 154°.

2. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$.
$OC\cdot O\cdot N$

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 4-Oxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Blättchen. F: 215°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-anisal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_4N =$
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Anisaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Krystalle. F: 164°.

3. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-salicylal-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-salicylal-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$OC\cdot O\cdot N$
.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-salicylal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Salicylaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Blättchen. F: 195°. Löst sich in Alkalilauge mit karminroter Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

4. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$OC\cdot O\cdot N$
.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N =$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 4-Oxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Goldgelbe Nadeln. F: 204—205°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-anisal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_4N =$
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Anisaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Schwefelgelbe Blättchen. F: 165°.

5. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot O\cdot N$
.

**3-Phenyl-4-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N =$
$CH_3\cdot O\cdot (HO)C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot O\cdot N$
. *B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **155**, 842; *A. ch.* [9] **1**, 264). — Blaßgelbe Nadeln. F: 180—181° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit granatroter, in Alkalien mit violettroter Farbe. — Bildet mit Zinntetrachlorid in Chloroform oder Benzol eine granatrote Additionsverbindung (M., *A. ch.* [9] **1**, 279).

6. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N =$
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot O\cdot N$
.

*B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 2.4-Dioxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (A. MEYER,

*C. r.* **155**, 842; *A. ch.* [9] **1**, 264). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 280°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

7. ***5-Oxo-3-phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-Phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N = \frac{(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C \text{---} C\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot N}$.

*B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 3.4-Dioxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **155**, 842; *A. ch.* [9] **1**, 265). — Kastanienbraune, metallisch glänzende Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 202—203°. Löslich in Alkalien mit dunkelviolettroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelbordeauxroter Farbe. — Färbt mit Metalloxyden gebeiztes Gewebe.

**3-Phenyl-4-vanillal-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_4N = \frac{CH_3\cdot O\cdot (HO)C_6H_3\cdot CH:C \text{---} C\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot N}$ (*S. 305*). — Verbindung mit Zinntetrachlorid $C_{17}H_{13}O_4N + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform oder Benzol (A. MEYER, *C. r.* **156**, 716; *A. ch.* [9] **1**, 278). Braunrotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 150°, färbt sich an feuchter Luft orangegelb und nimmt über Schwefelsäure wieder die ursprüngliche Farbe an.

8. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[2.4-dioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[2.4-dioxy-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N = \frac{(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C \text{---} N}{OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$.

**2-Phenyl-4-[2.4-dimethoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_4N = \frac{(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C \text{---} N}{OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 55). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (korr.). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. 1 Tl. löst sich in ca. 50 Tln. siedendem Alkohol. — Geht bei mehrstündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge und Behandeln der abgekühlten alkalischen Lösung mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in 2.4-Dimethoxy-phenylessigsäure (Ergw. Bd. X, S. 197) über.

9. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4-dioxy-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_4N = \frac{(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C \text{---} N}{OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$.

**2-Phenyl-4-[2-nitro-3.4-dimethoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{18}H_{14}O_6N_2 = \frac{(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C \text{---} N}{OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2403; vgl. GULLAND, R., SCOTT, THORNLEY, *Soc.* **1929**, 2924, 2932). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 170° (G., R., S., TH.). Löslich in Alkohol (B., P., R.). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge bis zur völligen Auflösung 2-Nitro-α-benzamino-3.4-dimethoxy-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 487) (B., P., R.; G., R., S., TH.).

**2-Phenyl-4-[2-nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{19}H_{14}O_7N_2 = \frac{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot (CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C \text{---} N}{OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2403). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

10. ***3-Oxy-2-oxo-3-[2-oxo-cumaranyl-(3)]-indolin, 3-Oxy-3-[2-oxo-cumaranyl-(3)]-oxindol*** $C_{16}H_{11}O_4N$, Formel I.

I. [Strukturformel: C₆H₄ — CH(—O—CO) — C(OH)(—CO—NH—) — C₆H₄]

II. [Strukturformel: C₆H₄ — CH(—S—CO) — C(OH)(—CO—NH—) — C₆H₄]

**3-Oxy-3-[2-oxo-dihydrothionaphthenyl-(3)]-oxindol** $C_{16}H_{11}O_3NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen mit Isatin in Methanol oder Alkohol (MARSCHALK, *J. pr.* [2] **88**, 247). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 135° rosa, bei ca. 145° rot und schmilzt unscharf zwischen 155—160°. Schwer löslich in kaltem

Alkohol; löst sich in heißem Alkohol mit gelber Farbe und krystallisiert beim Erkalten wieder farblos aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Die Lösung in heißer Natronlauge ist gelb und wird beim Ansäuern orange. — Geht bei kurzem Erhitzen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure oder beim Behandeln mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure in [Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo (S. 345) über.

## i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

**4′-Oxy-9′.10′-dioxo-9′.10′-dihydro-[anthraceno-1′.2′:4.5-oxazol], 4′-Oxy-[anthrachinono-1′.2′:4.5-oxazol], 6-Oxy-4.5-phthalyl-benzoxazol** $C_{15}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon und Paraformaldehyd in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* 11, 640). — Die Lösung in Pyridin ist gelbbraun, die Lösung in konz. Schwefelsäure orange.

OC CO N HO· O CH

## k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.

**2′-Oxo-5′.5′-bis-[4-oxy-phenyl]-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:2.3-pyridin], Phenolchinolinein** $C_{19}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 10 g Chinolinsäureanhydrid mit 20 g Phenol in 8 g konz. Schwefelsäure auf 120° (Dox, *Am. Soc.* **37**, 1949). — Hellgelber, körniger Niederschlag. Gibt mit Alkalien eine hellrote Färbung, die beim Ansäuern sofort verschwindet.

N CO O C($C_6H_4$·OH)$_2$

## l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

**2-Oxy-1′.4′-dioxo-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:3.4-phenoxazin], 2-Oxy-3.4-phthalyl-phenoxazin** $C_{20}H_{11}O_4N$, Formel I.

I. :O O: NH HO· O

II. :O O: NH $C_6H_5$·O· O

**2-Phenoxy-3.4-phthalyl-phenoxazin** $C_{26}H_{15}O_4N$, Formel II. *B.* In geringer Menge neben 4-Amino-1.3-diphenoxy-anthrachinon beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Phenol, wasserfreiem Kaliumacetat und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferacetat auf 180—190° (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2156, 2169). — Dunkelblaue Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 428°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol mit blauer Farbe; sehr schwer löslich in siedendem Pyridin; unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken ab.

## m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$.

**Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{21}H_{11}O_4N$.

1. ***4′-Oxy-9′.10′-dioxo-2-phenyl-9′.10′-dihydro-[anthraceno-2′.3′:4.5-oxazol], 4′-Oxy-2-phenyl-[anthrachinono-2′.3′:4.5-oxazol], 7-Oxy-2-phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazol*** $C_{21}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon mit Benzoylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 284181, 288842; *C.* **1915** I, 1349; **1916** I,

O N O C·$C_6H_5$ O OH

86; *Frdl.* **12**, 458) oder mit Benzaldehyd in Nitrobenzol auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Die Lösungen in Pyridin und in konz. Schwefelsäure sind orange (B. & Co.). Löst sich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe (B. & Co.). — Überführung in saure Wollfarbstoffe: H. F., D. R. P. 284181, 288842.

2. ***3'-Oxy-9'.10'-dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-2'.1':4.5-oxazol], 3'-Oxy-2-phenyl-[anthrachinono-2'.1':4.5-oxazol], 4-Oxy-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol*** $C_{21}H_{11}O_4N$, Formel I.

I. (Strukturformel: OH; O:; :O; N; C·C6H5; O)  II. [Strukturformel: S —; O:; :O; N; C·C6H5; S]$_2$

**Bis-[2-phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazolyl-(4)]-disulfid** $C_{42}H_{20}O_4N_2S_4$, Formel II. *B.* Bei längerem Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit monothiobenzoesaurem Kalium und Isoamylalkohol (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 346, 350; vgl. U., D. R. P. 254743; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 634). — Amorph. Gelbgrün. Schmilzt unscharf bei ca. 385° (U., JU.). Löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin mit gelbgrüner Farbe; fast unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und aromatischen Kohlenwasserstoffen (U., JU.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün (U., JU.). — Färbt Baumwolle aus der violetten Hydrosulfitküpe gelbgrün an (U., JU.).

3. ***4'-Oxy-9'.10'-dioxo-2-phenyl-9'.10'-dihydro-[anthraceno-1'.2':4.5-oxazol], 4'-Oxy-2-phenyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-oxazol], 6-Oxy-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol*** $C_{21}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon und Benzaldehyd zum Sieden (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Anilin oder Chinolin). Die Lösungen in Pyridin und konz. Schwefelsäure sind orange. Die Lösung in verd. Natronlauge ist violett. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser.

(Strukturformel: :O; O:; N; HO; O; C·C6H5)

# 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_5N$.

1. ***2.4-Dioxo-5-[2.4-dioxy-benzal]-oxazolidin*** $C_{10}H_7O_5N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O$ (OC—NH).

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[2.4-dioxy-benzal]-thiazolidin, 3-Phenyl-5-[2.4-dioxy-benzal]-rhodanin** $C_{16}H_{11}O_3NS_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S$ (OC—N·$C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von Resorcylaldehyd mit N-Phenyl-rhodanin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **38**, 129). — Orangegelbes, krystallinisches Pulver (aus Aceton + Wasser). Färbt sich bei 90° dunkel und schmilzt unscharf und je nach der Art des Erhitzens zwischen 340° und 360°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen der Lösungen unter Abscheidung amorpher Massen. — Beim Versetzen einer Lösung in verd. Alkohol oder einer Aufschlämmung in Wasser mit 1 Tropfen Alkalilauge entsteht eine carmoisinrote Färbung, die auf Zusatz von Säure wieder in Gelb übergeht.

**3-[x-Methyl-phenyl]-5-[2.4-dioxy-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{13}O_3NS_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S$ (OC—N·$C_6H_4\cdot CH_3$). *B.* Bei der Kondensation von N-Tolyl-rhodanin mit Resorcylaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* **38**, 130). — Orangegelbes Pulver

(aus Aceton + Wasser). Färbt sich beim Erhitzen im Kapillarrohr von 150° ab dunkel und schmilzt bei etwa 200° zu einer braunroten Flüssigkeit. Wird beim Reiben stark elektrisch. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Versetzen einer Lösung in verd. Alkohol oder einer Aufschlämmung in Wasser mit 1 Tropfen Alkalilauge entsteht eine carmoisinrote Färbung.

**3-β-Naphthyl-5-[2.4-dioxy-benzal]-rhodanin** $C_{20}H_{13}O_3NS_2$ = $\begin{array}{l}\quad OC—N\cdot C_{10}H_7 \\ (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Durch Kondensation von N-β-Naphthyl-rhodanin mit Resorcylaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 131). — Gelbes, zum Teil aus Platten und Nadeln bestehendes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 190° und 200°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Gibt mit Lauge eine carmoisinrote Färbung, die auf Zusatz von Säure in Gelb übergeht.

2. ***2.4-Dioxo-5-[3.4-dioxy-benzal]-oxazolidin*** $C_{10}H_7O_5N$ = $\begin{array}{l}\quad OC—NH \\ (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot O\cdot CO\end{array}$.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[3.4-dioxy-benzal]-thiazolidin, 3-Phenyl-5-[3.4-dioxy-benzal]-rhodanin** $C_{16}H_{11}O_3NS_2$ = $\begin{array}{l}\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin mit Protocatechualdehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 220° zu sintern, ist aber bei 260° noch nicht geschmolzen. Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Beim Versetzen einer Aufschlämmung in Wasser mit 1 Tropfen Alkalilauge entsteht eine intensiv violette Lösung, die auf Zusatz von Säure gelb wird. Die alkal. Lösung gibt mit Schwermetallen dunkelviolette Niederschläge. Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle rötlich, mit Chrom gebeizte Baumwolle braunviolett.

**3-Phenyl-5-vanillal-rhodanin** $C_{17}H_{13}O_3NS_2$ = $\begin{array}{l}\quad OC—N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$ *(S. 310)*. Liefert beim Kochen mit Natriumisoamylat-Lösung 4-Oxy-3-methoxy-α-mercapto-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 487) (ANDREASCH, *M.* 39, 429).

**3-[4-Methoxy-phenyl]-5-vanillal-rhodanin** $C_{18}H_{15}O_4NS_2$ = $\begin{array}{l}\quad OC—N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus Vanillin und N-[4-Methoxy-phenyl]-rhodanin in Eisessig (ANTULICH, *M.* 31, 895). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-vanillal-rhodanin]** $C_{24}H_{20}O_6N_2S_4$ = $\left[\begin{array}{l}\quad OC—N\cdot CH_2— \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C\cdot S\cdot CS\end{array}\right]_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Äthylen-di-rhodanin mit Vanillin in Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 957). — Gelbe Krystalle. Färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt bei 270°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_5N$.

1. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ = $\begin{array}{l}(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \qquad\qquad OC\cdot O\cdot N\end{array}$.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_5N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C—C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot O\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG,

*Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Blättchen. F: 195°. Löst sich in Alkalilauge mit violettroter Farbe, die auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wieder verschwindet.

2. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
OC·O·N .

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 2.4-Dioxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Krystalle. F: 235°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

3. ***5-Oxo-3-[2-oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[2-Oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
OC·O·N .

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Protocatechualdehyd in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangefarbene Krystalle. F: 209°. Löst sich in Alkalilauge mit karminroter Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos. Ist ein Beizenfarbstoff.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-vanillal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_5N$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Vanillin in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Krystalle. F: 168°. Löst sich in Alkalilauge mit orangegelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

4. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
OC·O·N .

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 2.4-Dioxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Krystalle. F: 240°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

5. ***5-Oxo-3-[3-oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[3-Oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
OC·O·N .

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Protocatechualdehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangerote Nadeln. F: 184°. Löst sich in Alkalilauge mit karminroter Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos. Ist ein Beizenfarbstoff.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-vanillal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_5N$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
OC·O·N . *B.* Aus 3-[3-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Vanillin in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Orangegelbe Krystalle. F: 203°. Löslich in Alkalilauge mit orangegelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

6. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-[2.3-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$OC\cdot O\cdot N$

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_5N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Orangegelbe Blättchen. F: 208°. Löst sich in Alkalilauge mit violettroter Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

7. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$OC\cdot O\cdot N$.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[2.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 2.4-Dioxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Gelbe Krystalle. F: 209°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

8. ***5-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ =
$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$
$OC\cdot O\cdot N$.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[3.4-dioxy-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_5N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 3.4-Dioxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Orangefarbene Krystalle. F: 193°. Löst sich in Alkalilauge mit carminroter Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos. Ist ein Beizenfarbstoff.

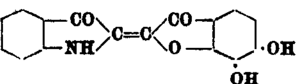
**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-vanillal-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{15}O_5N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Vanillin in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Gelbe Krystalle. F: 199°. Löst sich in Alkalilauge mit orangegelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge wird die Lösung farblos.

9. ***5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-oxazolon-(5)*** $C_{16}H_{11}O_5N$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CH:C$——$N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$.

**2-Phenyl-4-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{20}H_{17}O_6N$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:C$——$N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 92, 200). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin in der Wärme, schwer in warmem Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$.

### Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_5N$.




1. ***[6.7-Dioxy-cumaron-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{16}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel.

**[6(oder 7)-Oxy-7(oder 6)-methoxy-cumaron-(2)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{17}H_{11}O_5N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 6(oder 7)-Oxy-7(oder 6)-methoxy-cumaranon

I. $C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H(OH)(O\cdot CH_3)$  II. $C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)(OH)$

(Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 112) mit Isatin-α-anil (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 350) in Solventnaphtha (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 66). — Dunkelbraune Krystalle (aus Xylol).

**[6.7-Dimethoxy-cumaron-(2)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6.7-Dimethoxy-cumaranon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 112) mit Isatin-α-anil (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 350) in Solventnaphtha (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 66). — Kupferrot glänzende Krystalle (aus Xylol), die im durchfallenden Licht blauviolett erscheinen. Sublimiert fast ohne Zersetzung in rotvioletten Nadeln. Leicht löslich mit blaustichig roter Farbe in Nitrobenzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Die rote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge gelbgrün und beim Ansäuern wieder rot. Mit alkal. Hydrosulfit-Lösung erhält man eine hellgelbe Küpe.

$C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)_2$

2. ***[6.7-Dioxy-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo, Gallorubin*** $C_{16}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 312)*.

$C_6H_4\langle^{C}_{NH}\rangle CO$, $C{=}C\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H(OH)_2$

*S. 312, Textzeile 9 v. u. Die Strukturformel ist durch die nebenstehende zu ersetzen.*

$C_6H_4\langle^{C(NH\cdot C_6H_5)}_{NH}\rangle CO$ $HC\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H_2(OH)_2$

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

**6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-5-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-isochinolin, 5-[6.7-Dioxy-phthalidyl-(3)]-papaverolin** $C_{24}H_{17}O_8N$, Formel I (R = H).

I. (Strukturformel: R·O, R·O, $CH_2$, N, O·R, O·R, $O\langle^{CO}_{CH}$, O·R, O·R)

**6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-5-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-isochinolin, 5-[6.7-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-papaverin** $C_{30}H_{29}O_8N$, Formel I ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Opiansäure auf Papaverin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 257) in 86,4%iger Schwefelsäure (Freund, Fleischer, *B.* **48**, 407). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 168—170°. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz einer Spur verd. Salpetersäure hellviolett. — $C_{30}H_{29}O_8N + HCl + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 167°.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$.

**1. Carbonsäuren $C_5H_5O_3N$.**

1. ***5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(3)*** $C_5H_5O_3N = \begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N\end{array}$ *(S. 315)*.

*B.* Aus Acetonoxalsäure und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (Mumm, Bergell, *B.* **45**, 3045). — Krystalle (aus Wasser). F: 175—176° (Zers.).

2. ***5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)*** $C_5H_5O_3N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C — CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

Anilid $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C — CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Anilinomethylen-acetessigsäure-anilid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin in Alkohol (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). — Farblos. F: 136°. Sehr leicht löslich. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge Acetylcyanessigsäure-anilid.

o-Toluidid $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C — CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus α-o-Toluidinomethylen-acetessigsäure-o-toluidid *(Hptw. Bd. XII, S. 824)* analog der vorhergehenden Verbindung (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 968). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 112°. — Gibt bei der Einw. von Alkalilauge Acetylcyanessigsäure-o-toluidid.

p-Toluidid $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C — CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus α-p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 968). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge Acetylcyanessigsäure-p-toluidid.

2. **5 (oder 3) - tert. - Butyl - isoxazol - carbonsäure - (3 oder 5)** $C_8H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} HC — C\cdot CO_2H \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC — C\cdot C(CH_3)_3 \\ HO_2C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**Äthylester** $C_{10}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} HC — C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC — C\cdot C(CH_3)_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von [Trimethylacetyl]-brenztraubensäureäthylester mit Hydroxylamin (COUTURIER, *C. r.* **150**, 929). — Nadeln. F: 90°.

## 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. **Carbonsäure** $C_7H_5O_3N$, Formel I.

**Verbindung** $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, Formel II. Siehe bei 5-Chlor-anthranilsäure-methylester, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 548.

I. [Benzolring mit $CO_2H$, —NH—O— Ring]  II. [Cl-Benzolring mit $CO_2\cdot CH_3$, —N·NH·$C_6H_5$—O— Ring]

2. **Benzoxazolin - carbonsäure - (2)** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_4$<NH—O>$CH\cdot CO_2H$]

**Benzthiazolin - [carbonsäure - (2) - äthylester] - 1 - dioxyd** („Sulfurylindoxylsäureäthylester") $C_{10}H_{11}O_4NS = C_6H_4{<}{}^{NH}_{SO_2}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Sulfurylindoxyl (S. 210) mit ca. 1½ Mol Chlorameisensäureester in Benzol (CLAASS, *B.* **49**, 1413). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin; unlöslich in Natronlauge. Färbt sich am Licht hellrosa.

## 3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. **Carbonsäuren** $C_8H_5O_3N$.

1. ***α.β-Benzisoxazol-carbonsäure-(3), Indoxazen-carbonsäure-(3)*** $C_8H_5O_3N$, Formel III.

III. [Benzolring mit C·$CO_2H$ ‖ N —O—]  IV. [$O_2N$·Benzolring mit C·$CO_2\cdot R$ ‖ N —O—]

**6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)** $C_8H_4O_5N_2$, Formel IV (R=H). Zur Konstitution vgl. LINDEMANN, CISSÉE, *A.* **469** [1929], 46. — *B.* Beim Verseifen des Methylesters mit alkoh. Natronlauge (BORSCHE, *A.* **390**, 7). Aus 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-amid

(s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und anschließenden gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad (B.). — Nadeln mit 1 $H_2O$ (L., C.) (aus wäßr. Aceton). F (wasserhaltig): 166—167° (Zers.) (B.). Leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol (B.). — Gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser 4-Nitro-salicylsäurenitril (B.).

**6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-methylester** $C_9H_6O_5N_2$, Formel IV (R = $CH_3$) *(S. 319)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad 4-Amino-salicylsäurenitril (Borsche, *A.* **390**, 17). Beim Erhitzen mit der doppelten Menge 5n-Salzsäure auf 150° erhält man 4-Nitro-salicylsäure (B.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 4-Nitro-salicylsäurenitril (B.). Wird beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur oder mit Schwefelsäure zur freien Säure verseift (B.; vgl. Lindemann, Cissée, *A.* **469** [1929], 46, 51). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° das Amid (s. u.) (B.).

**6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-amid** $C_8H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3 <\!\!\frac{C(CO\cdot NH_2)}{O}\!\!> N$. *B.* Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (Borsche, *A.* **390**, 8). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 189—190° (B.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Aceton, kaum löslich in Wasser; leicht löslich in konz. Schwefelsäure (B.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Nitro-salicylsäurenitril (B.). Wird beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und anschließenden gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad verseift (B.; vgl. Lindemann, Cissée, *A.* **469** [1929], 46).

2. ***β.γ-Benzisoxazol-carbonsäure-(3), Anthranil-carbonsäure-(3), Anthroxansäure*** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 319)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 315) mit Zinkstaub und Ammoniak (Heller, *B.* **44**, 2420) oder mit Zinn und Eisessig bei höchstens 40° (Bamberger, Lindberg, *B.* **43**, 126). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 690) mit der 1 Mol Sauerstoff entsprechenden Menge Caroscher Säure in verd. Natronlauge (B., L.). — F: 197,5° (B., L.). Ultraviolette Absorption in Alkohol, Äther sowie in Salzsäure verschiedener Konzentration: Scheiber, *B.* **44**, 2416. Wird durch Salzsäure aus der wäßr. Lösung gefällt (B., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge zwei (nicht näher untersuchte) in gelben Nadeln krystallisierende Verbindungen vom Schmelzpunkt 188° und 240° (H., *A.* **375**, 281). — $AgC_8H_4O_3N$. Krystallinisch. Explodiert beim Erhitzen (B., L.).

**Methylester** $C_9H_7O_3N = C_6H_4 <\!\!\frac{C(CO_2\cdot CH_3)}{N}\!\!> O$. *B.* Bei längerer Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Anthroxansäure in Äther (Heller, *B.* **44**, 2421). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70°.

**Äthylester** $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 <\!\!\frac{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{N}\!\!> O$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitrophenylglyoxylsäureäthylester mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (Heller, *B.* **44**, 2421). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64—65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit Natronlauge zur Anthroxansäure verseift.

**5-Brom-anthranil-carbonsäure-(3), 5-Brom-anthroxansäure** $C_8H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Brom-isatin aus dem Dihydrochlorid der Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) beim Aufbewahren der wäßr. Lösung und Behandeln des entstandenen Niederschlags mit verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (Heller, *B.* **43**, 2896). Beim Kochen des Amids (s. u.) mit konz. Salzsäure (H.). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Benzol, schwer in Chloroform und Ligroin; löslich in Soda-Lösung. — Zersetzt sich beim Schmelzen zu einem gelben Produkt, das unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung gegen 253° schmilzt. Gibt beim Behandeln mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern 5-Brom-isatin.

**Amid** $C_8H_5O_2N_2Br = BrC_6H_3 <\!\!\frac{C(CO\cdot NH_2)}{N}\!\!> O$. Zur Konstitution vgl. Reissert, Hessert, *B.* **57** [1924], 964; vgl. a. Heller, *B.* **57** [1924], 1501. — *B.* Neben der Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) bei der Reduktion von 5-Brom-2-nitro-dl-mandelsäurenitril mit Zinkstaub und Essigsäure in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Heller, *B.* **43**, 2896, 2899). — Prismen (aus Essigester). F: 225—226° (Heller, *B.* **43**, 2899.) Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, weniger in Alkohol, Benzol und Chloroform (Heller, *B.* **43**, 2899). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Brom-anthroxansäure (s. o.) (Heller, *B.* **43**, 2899).

3. ***Benzoxazol-carbonsäure-(5)*** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**Methylester** $C_9H_7O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^N_O>CH$. *B.* Aus 3-Formamino-4-oxy-benzoesäuremethylester bei der Destillation unter vermindertem Druck (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 265). — Nadeln (aus Benzol). F: 107°. — Gibt bei längerem Behandeln mit heißem wasserhaltigem Alkohol die Ausgangsverbindung zurück.

4. ***Benzoxazol-carbonsäure-(6)*** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**Methylester** $C_9H_7O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^N_O>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Formamino-3-oxy-benzoesäuremethylester für sich auf 240° oder mit Zinkchlorid auf 140° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 264). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 99°.

## 2. Carbonsäuren $C_9H_7O_3N$.

1. ***2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)*** $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester** $C_{10}H_9O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^N_O>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylester bei längerem Erhitzen mit der dreifachen Menge Acetanhydrid auf 140—150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser 3-Acetamino-4-oxy-benzoesäuremethylester.

2. ***2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(6)*** $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(6)-methylester** $C_{10}H_9O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^N_O>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Acetamino-3-oxy-benzoesäuremethylester mit Zinkchlorid auf 160° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 266). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 103—104°.

## 3. Carbonsäuren $C_{10}H_9O_3N$.

1. ***3-Methyl-[benzo-1.4-oxazin]-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**6-Chlor-3-methyl-[benzo-1.4-thiazin]-carbonsäure-(2)-äthylester** $C_{12}H_{12}O_2NClS$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Reduktion von α-[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. VI, S. 161) mit Zinnchlorür in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **416**, 112). — Orangerote Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, scheidet sich beim Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. — Zinnchlorür-Doppelsalz. Krystalle. Wird von Wasser sofort zersetzt.

2. ***[5-Methyl-α.β-benzisoxazolyl-(3)]-essigsäure (?), 5-Methyl-indoxazen-essigsäure-(3) (?)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, s. bei 6-Methyl-cumarin, Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 174 im Text.

3. ***[6-Methyl-α.β-benzisoxazolyl-(3)]-essigsäure, 6-Methyl-indoxazen-essigsäure-(3)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Amino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure beim Kochen von 7-Methyl-cumarin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 174) mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (POSNER, HESS, *B.* **46**, 3827). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167—171° (Zers.). Löslich in Alkalilauge, Ammoniak und Soda-Lösung, unlöslich in verd. Säuren. — Gibt mit Ferrichlorid eine schwach gelbrote Färbung.

## 4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

### 1. Carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. *3-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(5)* $C_{10}H_7O_3N$ = $\begin{matrix} HC—C\cdot C_6H_5 \\ HO_2C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Phenyl-5-phenacyl-isoxazol (S. 299) mit Permanganat und Alkali in Aceton (Schöttle, *B.* 45, 2346; Ж. 47, 670; *C.* 1916 I, 930). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Ligroin.

2. *5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)* $C_{10}H_7O_3N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C—CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**Anilid** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C—CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von α-Anilinomethylen-benzoylessigsäure-anilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 278) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin in Alkohol (Dains, Griffin, *Am. Soc.* 35, 966). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. — Leicht löslich in Alkalilauge unter Bildung von Benzoylcyanessigsäureanilid.

**o-Toluidid** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C—CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α-o-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-o-toluidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 386) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin in Alkohol (Dains, Griffin, *Am. Soc.* 35, 967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. — Gibt bei Einw. von Natronlauge Benzoylcyanessigsäure-o-toluidid.

**p-Toluidid** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C—CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *B.* Aus α-p-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-p-toluidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 430) analog der vorhergehenden Verbindung (Dains, Griffin, *Am. Soc.* 35, 967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge Benzoylcyanessigsäure-p-toluidid.

**p-Anisidid** $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C—CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus α-[p-Anisidino-methylen]-benzoylessigsäure-p-anisidid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 177) analog den vorhergehenden Verbindungen (Dains, Griffin, *Am. Soc.* 35, 968). — Nadeln (aus Alkohol). — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge Benzoylcyanessigsäure-p-anisidid.

### 2. 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_9O_3N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C—C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 324).*

Zur Konstitution vgl. a. Betti, Viansino, *R. A. L.* [5] 32 I [1923], 494; B., Sensi, *R. A. L.* [5] 32 I, 615.

a) Niedrigschmelzende Form. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (Betti, Pacini, *G.* 45 II, 383). — *B.* Aus dem Amid (S. 380) beim Erwärmen mit 1%iger Natronlauge (Betti, Alessandri, *G.* 45 I, 466; Betti, P.; Betti, Berlingozzi, *G.* 51 II [1921], 230). — Fast farblose Prismen (aus Wasser). F: 157° (Betti, A.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Benzin und Eisessig (Betti, A.; Betti, P.). — Zersetzt sich bei ca. 220° (Betti, A.). Bei 3½-stdg. Kochen mit 50%iger Natronlauge entsteht die hochschmelzende Form (Betti, Ber., *G.* 51 II, 236). Liefert beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit konz. Salzsäure 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Betti, A.). Gibt mit Silber-, Erdalkali- und Schwermetall-Salzen schwer lösliche Salze (Betti, P.). — Kupfersalz. Schwefelgelber Niederschlag (Betti, P.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Niederschlag (Betti, P.). — $Ca(C_{11}H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser) (Betti, A.).

b) Hochschmelzende Form. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (Betti, Pacini, *G.* 45 II, 382). — *B.* Aus dem Äthylester (S. 380) beim Kochen mit Natronlauge (Betti, Alessandri, *G.* 45 I, 468). Neben geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form aus dem Amid beim Erwärmen mit 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (Betti, P.). Bei 3½-stdg. Kochen der niedrigschmelzenden Form mit 50%iger Natronlauge (Betti, Berlingozzi, *G.* 51 II [1921], 230, 236). — Prismen (aus Alkohol oder

Wasser). F: 189° (BETTI, A.; BETTI, P.). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion (BETTI, A.), schwer in Benzol, löslich in heißem Eisessig und flüssigem Phenol (BETTI, P.). — Gibt beim Erhitzen 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (BETTI, A.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Niederschlag (BETTI, P.). — Weitere Salze: BETTI, P.

**Äthylester** $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$ *(S. 324)*. *B.* Neben 3-Phenyl-isoxazolon-(5) beim Erhitzen von Benzoylacetessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. X, S. 396) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig auf dem Wasserbad (BETTI, ALESSANDRI, *G.* **45** I, 468; B., PACINI, *G.* **45** II, 381). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52—53° (B., A.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge die Säure vom Schmelzpunkt 189° (s. o.) (B., A.; B., P.).

**Amid** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2N\cdot OC\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BETTI, ALESSANDRI, *G.* **45** I, 466). — *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) (S. 285) mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Benzaldehyd unter Luftzutritt (BETTI, A., *G.* **45** I, 465). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 256—257° (BETTI, A.). Schwer löslich in warmem Wasser, Chloroform und Benzol; schwer löslich in kalter Alkalilauge ohne Veränderung (BETTI, A.). — Liefert beim Erwärmen mit 1%iger Natronlauge die niedrigschmelzende Form der 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (S. 379), mit 33%iger Natronlauge entsteht hauptsächlich die hochschmelzende Form (S. 379) (BETTI, A.; BETTI, PACINI, *G.* **45** II, 382; BETTI, PERLINGOZZI, *G.* **51** II [1921], 230).

# 5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

## 1. Carbonsäuren $C_{12}H_9O_3N$.

1. ***5 (oder 3) - Styryl - isoxazol - carbonsäure - (3 oder 5)*** $C_{12}H_9O_3N = \begin{matrix} HC & — & C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ HO_2C\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Der Methylester bezw. Äthylester entsteht beim Erhitzen von Cinnamoylbrenztraubensäure-methylester (Ergw. Bd. X, S. 399) mit salzsaurem Hydroxylamin in Methanol bezw. Alkohol; man verseift mit Kalilauge (RYAN, ALGAR, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32**, Section B, 13; *C.* **1913** II, 2040). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190—192°.

**Methylester** $C_{13}H_{11}O_3N = \begin{matrix} HC & — & C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142° bis 143° (RYAN, ALGAR, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32**, Section B, 12; *C.* **1913** II, 2040).

**Äthylester** $C_{14}H_{13}O_3N = \begin{matrix} HC & — & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot O\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 111° (RYAN, ALGAR, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32**, Section B, 12; *C.* **1913** II, 2040).

2. ***5'-Methyl-[furano-3'.2':2.3-indol]-carbonsäure-(4')*** $C_{12}H_9O_3N$, Formel I.

**5'-Methyl-[thiopheno-3'.2':2.3-indol]-carbonsäure-(4')** („Indolthiotolencarbonsäure") $C_{12}H_9O_2NS$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2-methyl-thiophen-

I. $C_6H_4\langle\begin{matrix} NH\cdot C & — & C\cdot CO_2H \\ C & \cdot O \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix} NH\cdot C & — & C\cdot CO_2H \\ C & \cdot S \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$

carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 453) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BENARY, BARAVIAN, *B.* **48**, 602). Beim Kochen des Äthylesters (S. 381) mit alkoh. Kalilauge (BE., BA.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 275—276°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Äther. — Geht bei trockener Destillation mit Kalk in Indolthiotolen (S. 222) über.

**Äthylester** $C_{14}H_{13}O_2NS = NC_6H_5\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{S}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2-methyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 454) mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (BENARY, BARAVIAN, *B.* **48**, 601). Beim Erwärmen von 4-Phenylhydrazino-2-methyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 595) mit verd. Essigsäure (BE., BA.). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung.

**2. 3-Methyl-5-styryl-isoxazol-carbonsäure-(4)** $C_{13}H_{11}O_3N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot C \text{——} C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C\cdot O\cdot N}$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 50). — Krystallpulver. F: 118—120°.

Amid $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\cdot OC\cdot C \text{——} C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C\cdot O\cdot N}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4-cinnamal-isoxazolon-(5) mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Benzaldehyd unter Luftzutritt (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 50). — Blättchen. F: 185—186°.

## 6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$.

**2-Phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)** $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $C_6H_4$-Ring mit CH($CO_2H$)—NH—CH·$C_6H_5$—O)

**2.3-Diphenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)-nitril, 2.3-Diphenyl-4-cyan-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin** $C_{21}H_{16}ON_2$ = $C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot N\cdot C_6H_5}{O \text{———} CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Behandeln von α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril oder der Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 658) mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2282). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Wird durch konz. Salzsäure in Benzaldehyd und α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäureamid gespalten.

## 7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

**Carbonsäuren** $C_{14}H_9O_3N$.

1. ***2-[Benzoxazolyl-(2)]-benzoesäure*** $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $C_6H_4$-Ring mit N=C($C_6H_4\cdot CO_2H$)—O)

**2-[Benzthiazolyl-(2)]-benzoesäure** $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiophthalanil (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 398) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Oxydieren der erhaltenen, vom Alkohol befreiten Lösung mit Kaliumferricyanid in der Kälte (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3035). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 189°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Methanol, Toluol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation 2-Phenyl-benzthiazol (S. 235). — $C_{14}H_9O_2NS + HCl$. Krystalle. — $Cu(C_{14}H_8O_2NS)_2$. Hellblaue, krystallinische Masse. — $HO\cdot CaC_{14}H_8O_2NS$. Nadeln.

**Methylester** $C_{15}H_{11}O_2NS = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure unter Eiskühlung (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3036). — Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 73°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2. ***2-α-Furyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-α-Furyl-cinchoninsäure*** $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Chinolinring mit $CO_2H$ in 4 und C·O·CH / HC—CH-Furylrest in 2)

**2-α-Thienyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-α-Thienyl-cinchoninsäure** $C_{14}H_9O_2NS$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC \text{——} CH}{NC_9H_5(CO_2H)\cdot C\cdot S\cdot CH}$. *B.* Beim Erwärmen von Isatin mit α-Acetothienon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 149) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem

Wasserbad (HARTMANN, WYBERT, *Helv.* **2**, 61). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol; löslich in Alkalilauge. Durch mehrmalige Krystallisation erhält man farblose Krystalle, die beim Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen mit Säure wieder die gelbe Form liefern. — Nach Verfütterung oder intravenöser Injektion erscheint im Harn ein violetter, alkohollöslicher Farbstoff. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

**Äthylester** $C_{16}H_{13}O_2NS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ NC_9H_5(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Verestern der Säure mit alkoh. Salzsäure (HARTMANN, WYBERT, *Helv.* **2**, 62). — Nadeln. F: 83°.

## 8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.

**3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **51** II [1921], 231.

a) Niedrigschmelzende Form. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BETTI, BER., *G.* **45** II, 156). — *B.* Beim Kochen des Amids (s. u.) mit 5%iger Alkalilauge, neben geringen Mengen der isomeren hochschmelzenden Form (BETTI, BER., *G.* **45** II, 156). — Blaßgelbe Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 153°. Löslich in siedendem Wasser mit stark saurer Reaktion. — $NaC_{16}H_{10}O_3N$. Blättchen oder Prismen (aus Wasser). — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

b) Hochschmelzende Form. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 158). — *B.* Entsteht aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit verdünnter oder konzentrierter Natronlauge (BETTI, *G.* **45** I, 371; BETTI, BER.) oder neben sehr geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form aus dem Amid beim Erhitzen mit 50%iger Natronlauge (BETTI; BETTI, BER.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 233° (BETTI). Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in heißem Eisessig (BETTI). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3.5-Diphenyl-isoxazol (BETTI). — $NaC_{16}H_{10}O_3N$. Rosa Prismen (aus Wasser) (BETTI). — Weitere Salze: BETTI; BETTI, BER.

**Äthylester** $C_{18}H_{15}O_3N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzoylessigsäure-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig auf 60° (BETTI, *G.* **45** I, 370). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 51—52° (B.). — Liefert bei der Verseifung durch Kochen mit verdünnter oder konzentrierter Natronlauge ausschließlich hochschmelzende 3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 158).

**Amid** $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2N\cdot OC\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-4-benzal-isoxazolon-(5) mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von etwas Benzaldehyd unter Luftzutritt (BETTI, *G.* **45** I, 366). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 229—230° (Bräunung) (BETTI). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol; unlöslich in kalter Alkalilauge (BETTI). — Gibt beim Kochen mit 5%iger Alkalilauge als Hauptprodukt 3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) vom Schmelzpunkt 153°, mit 50%iger Alkalilauge entsteht die Säure vom Schmelzpunkt 233° (s. o.) (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 156).

## 9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.

**[Cumarono-3'.2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4), [Cumarono-3'.2':2.3-cinchoninsäure]** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

I. $HO_2C$ … O … N    II. $HO_2C$ … S … N

[Thionaphtheno-3'.2':2.3-cinchoninsäure] („Thiochindolincarbonsäure") $C_{16}H_9O_2NS$, Formel II. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 60) mit Isatin in heißer Natronlauge (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2586). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 335° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Thiochindolin (S. 239). — Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade schwach gelb. — Natriumsalz. Niederschlag. Zersetzt sich an der Luft.

# B. Dicarbonsäuren.

## 1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$.

**3(oder 5)-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(5 oder 3)** $C_8H_9O_5N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C - C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HO_2C\cdot C - C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 289) mit Hydroxylamin (SCHEIBER, *B.* 44, 2426). — F: 81°. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung.

## 2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

**1. 2.6-Dimethyl-4-α-furyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), γ-[α-Furyl]-N.γ-dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure** $C_{13}H_{13}O_5N = HN<\begin{matrix} C(CH_3):C(CO_2H) \\ C(CH_3):C(CO_2H) \end{matrix}>CH\cdot\begin{matrix} HC - CH \\ C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$.

**2.6-Dimethyl-4-α-thienyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester** $C_{17}H_{21}O_4NS = HN<\begin{matrix} C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}>CH\cdot C_4H_3S$. *B.* Beim Kochen von α-Thiophenaldehyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 148) mit Acetessigester und alkoh. Ammoniak (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, MAZUREWITSCH, Ж. 44, 577; *C.* 1912 II, 1561). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit nitrosen Gasen in Alkohol 2.6-Dimethyl-4-α-thienyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (s. u.).

**2. 2.6-Dimethyl-4-[5-methyl-furyl-(2)]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{14}H_{15}O_5N = HN<\begin{matrix} C(CH_3):C(CO_2H) \\ C(CH_3):C(CO_2H) \end{matrix}>CH-\begin{matrix} HC - CH \\ C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

**2.6-Dimethyl-4-[5-methyl-thienyl-(2)]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester** $C_{18}H_{23}O_4NS = HN<\begin{matrix} C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}>CH\cdot C_5H_5S$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-thiophen-aldehyd-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 151) mit Acetessigester in alkoh. Ammoniak (WLASTELIZA, Ж. 46, 796; *C.* 1915 I, 837). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148° bis 148,4°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

## 3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

**2.6-Dimethyl-4-α-furyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{13}H_{11}O_5N$, Formel I.

I. [Pyridinring mit $H_3C$, $CO_2H$, $H_3C$, $CO_2H$; in 4-Stellung $\begin{matrix} HC - CH \\ C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$]

II. [Pyridinring mit $H_3C$, $CO_2\cdot R$, $H_3C$, $CO_2\cdot R$; in 4-Stellung $\begin{matrix} HC - CH \\ C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$]

**2.6-Dimethyl-4-α-thienyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{13}H_{11}O_4NS$, Formel II (R = H). *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-4-α-thienyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (s. o.) mit nitrosen Gasen in Alkohol (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, MAZUREWITSCH, Ж. 44, 578; *C.* 1912 II, 1561). — $C_{13}H_{11}O_4NS + HCl$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_{13}H_9O_4NS$. Amorphes Pulver.

**Diäthylester** $C_{17}H_{19}O_4NS$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* s. bei der Säure. — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76,5—77,5° (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, MAZUREWITSCH, Ж. 44, 578; *C.* 1912 II, 1562). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. — $C_{17}H_{19}O_4NS + HI$. Goldgelbe Nadeln. F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{17}H_{19}O_4NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (Zers.).

# C. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

**3-Methyl-5-[4-oxy-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_9O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

**3-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(4)** $C_{12}H_{11}O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Amids (s. u.) mit Natronlauge (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 48). — Nadeln. F: 178°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen.

Amid $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} H_2N\cdot OC\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4-anisal-isoxazolon-(5) (S. 356) mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von etwas Benzaldehyd unter Luftzutritt (BETTI, BERLINGOZZI, *G.* **45** II, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

**5(oder 3)-[4-Oxy-styryl]-isoxazol-carbonsäure-(3 oder 5)** $C_{12}H_9O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

**5(oder 3)-[4-Methoxy-styryl]-isoxazol-carbonsäure-(3 oder 5)-äthylester** $C_{15}H_{15}O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 4-Methoxy-cinnamoylbrenztraubensäure-methylester (Ergw. Bd. X, S. 491) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in absol. Alkohol (RYAN, ALGAR, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32**, Section B, 15; *C.* **1913** II, 2041). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76—77°.

### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

**2-[2-Oxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)** $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO_2H \\ C_6H_4\langle \begin{array}{l} CH\cdot NH \\ O\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array} \end{array}$$

**3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-4-cyan-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin** $C_{21}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle\begin{array}{l} CH(CN)\cdot N\cdot C_6H_5 \\ O\text{———}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array}$ *(S. 329).* Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2277). — *B.* Beim Schütteln von 1 Mol Anilin und 1 Mol Salicylaldehyd bezw. 1 Mol Salicylalanilin in Alkohol mit einer wäßr. Lösung von $^1/_2$ Mol Kaliumcyanid (R., SCH., *B.* **43**, 2277, 2279, 2285). Beim Schütteln von α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril oder der Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 658) mit Salicylaldehyd und alkoh. Kalilauge (R., SCH.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure in Äther unter Kühlung α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäureamid und Salicylaldehyd. — $NaC_{21}H_{15}O_2N_2$. Gelb. F: 249°. Zersetzt sich an der Luft; wird durch Wasser gespalten.

**3-Phenyl-2-[2-benzoyloxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Phenyl-2-[2-benzoyloxy-phenyl]-4-cyan-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin** $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(CN)\cdot N\cdot C_6H_5}_{O\text{———}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Schütteln der vorhergehenden Verbindung, gelöst in Äther, mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* 43, 2282). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Essigester, sehr schwer in Alkohol.

**3-Phenyl-2-[2-benzolsulfonyloxy-phenyl]-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Phenyl-2-[2-benzolsulfonyloxy-phenyl]-4-cyan-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin** $C_{27}H_{20}O_4N_2S = C_6H_4\langle{}^{CH(CN)\cdot N\cdot C_6H_5}_{O\text{———}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$. *B.* Analog der Benzoylverbindung (s. o.) (RHODE, SCHÄRTEL, *B.* 43, 2282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Pyridin, schwer in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Petroläther.

## 2. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

**Noropiansäure-isoxim** $C_8H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel.

$$\text{HO}\cdot C_6H_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot \text{HC}\!<\!\underset{O}{}\!>\!\text{NH}$$

**N-Benzyl-opiansäureisoxim** $C_{17}H_{17}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot HC\langle_{O}\rangle N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 463.

## 3. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**4-Oxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)** bezw. **4-Oxo-isoxazolin-dicarbonsäure-(3.5), Isoxazolon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)** $C_5H_3O_6N = \begin{matrix} HO\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**Diäthylester** $C_9H_{11}O_6N = \begin{matrix} HO\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 330). B.* Aus β-Äthoxy-glutaconsäure-diäthylester bei der Einw. von 2 Mol Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure (DAKIN, *Biochem. J.* 13, 416).

## 4. Oxy-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.

**2.4.5.7-Tetraoxy-phenoxazin-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)** $C_{16}H_9O_{13}N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

(Formel: Phenoxazin-Gerüst mit HO, OH, NH, O, HO, OH, R·O₂C, CO₂·R, R·O₂C, CO₂·R)

**Tetraäthylester** $C_{24}H_{25}O_{13}N$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). Zur Konstitution vgl. LEUCHS, *A.* 460 [1928], 3, 24. — *B.* Bei der Reduktion von 4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (S. 386) oder dessen N-Oxyd mit Zinkstaub und Eisessig (L., THEODORESCU, *B.* 43, 1245). Entsteht auch zuweilen in sehr geringer Menge bei der Reduktion von Nitrophloroglucin-dicarbonsäurediäthylester (L., TH.). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 188—190° (korr.) nach vorheriger Violettfärbung (L., TH.). Löslich in weniger als 10 Tln. heißem Eisessig, leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser; langsam löslich in verd. Soda-Lösung, schnell in verd. Alkalilauge mit rotvioletter Farbe; konz. Alkalilauge scheidet hieraus unter Dunkelblaufärbung der Lösung violette Flocken ab (L., TH.).

**4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester** $C_{24}H_{23}O_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (bei 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester *Hptw. Bd. X, S. 578*) zu (LEUCHS, *A.* **460** [1928], 3). — *B.* Neben anderen Verbindungen bei mehrtägigem Aufbewahren von Aminophloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 688) in Alkohol (L., THEODORESCU, *B.* **43**, 1243). Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak oder neben dem Tetraäthylester $C_{24}H_{23}O_{14}N$ (s. nebenstehende Formel; S. 395) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) (L., TH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2.4.5.7-Tetraoxy-phenoxazin-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (s. o.) (L., TH.). Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol das 4-Monoxim des 3.5-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 520) und das Oxim $C_{12}H_{14}O_7N_2$ (s. u.) (L., TH.; L.).

Oxim $C_{12}H_{14}O_7N_2$. Die Konstitution entspricht wahrscheinlich der Formel I oder II (LEUCHS, *A.* **460** [1928], 4). — *B.* Neben dem 4-Monoxim des 3.5-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylesters beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Hydroxylamin in Alkohol (L., THEODORESCU, *B.* **43**, 1246). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 137—138° (L., TH.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heißem Eisessig, Benzol und Essigester, schwer in Äther, sehr schwer in heißem Wasser; löslich in Soda-Lösung mit gelbroter Farbe (L., TH.).

**N-Oxyd** $C_{24}H_{23}O_{14}N$, s. nebenstehende Formel. Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der früher (bei 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester, *Hptw. Bd. X, S. 577*) als $C_{22}H_{21}O_{13}N$ formulierten roten Verbindung zu (LEUCHS, *A.* **460** [1928], 3). — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure 4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (s. o.); mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 2.4.5.7-Tetraoxy-phenoxazin-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (S. 385) (L., THEODORESCU, *B.* **43**, 1240, 1246; L.).

# D. Oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

**α-[5-Oxo-4-methyl-isoxazolinyl-(3)]-propionsäure, 4-Methyl-isoxazolon-(5)-[α-propionsäure]-(3)** bezw. **α-[5-Oxy-4-methyl-isoxazolyl-(3)]-propionsäure** $C_7H_9O_4N$ = $CH_3\cdot HC$—$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / $OC\cdot O\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$—$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$

**Hydroxylamid(?)** $C_7H_{10}O_4N_2$ = $CH_3\cdot HC$—$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$ (?) bezw. $CH_3\cdot C$—$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ / $HO\cdot C\cdot O\cdot N$ (?) bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Soda-Lösung (SCHROETER, *B.* **49**, 2722). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Methanol). F: 152—153°.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_5O_4N$.

1. *3-Oxo-α.β-benzisoxazolin-carbonsäure-(4), α.β-Benzisoxazolon-carbonsäure-(4)* $C_8H_5O_4N$, Formel I.

I. II.

**α.β-Benzisothiazolon-carbonsäure-(4)-1-dioxyd, Saccharin-carbonsäure-(4), Phthalsäuresulfinid** $C_8H_5O_5NS$, Formel II *(S. 341)*. *B.* Aus Phthalsäure-sulfamid-(3) beim Erhitzen auf 195—200° oder besser beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **416**, 82). Bei 2-stdg. Schütteln von Dichlor-naphthsultamchinon-dichlorid (S. 285) mit der 10-fachen Menge 2n-Alkalilauge (Z.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 275—276° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. Ist gegen verd. Alkalilauge beständig. — Färbt sich bei langsamem Erhitzen gegen 230° grau, sintert und schmilzt bei 240—245° unter teilweiser Umwandlung in eine nicht näher untersuchte Säure [Nadeln; F: über 300°]. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser oder besser beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Phthalsäure-sulfamid-(3). Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure entsteht Phthalsäure-sulfamid-(3)-diäthylester.

2. *2-Oxo-benzoxazolin-carbonsäure-(5), Benzoxazolon-carbonsäure-(5)* $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.

**Benzoxazolthion-carbonsäure-(5)-methylester bezw. 2-Mercapto-benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester** $C_9H_7O_3NS = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{NH}_{O}>CS$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{O}>C\cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol auf 160—170° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Löslich in Alkalilauge.

3. *2-Oxo-benzoxazolin-carbonsäure-(6), Benzoxazolon-carbonsäure-(6)* $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.

**Benzoxazolon-carbonsäure-(6)-methylester bezw. 2-Oxy-benzoxazol-carbonsäure-(6)-methylester** $C_9H_7O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{NH}_{O}>CO$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{O}>C\cdot OH$. *B.* Man löst 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester in verd. Natronlauge und versetzt unter Kühlung mit einer Lösung von Phosgen in Toluol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 270). — Blättchen (aus Alkohol). F: 228°. Löslich in Alkalilauge.

**3-Methyl-benzoxazolon-carbonsäure-(6)-methylester** $C_{10}H_9O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{O}>CO$. *B.* Beim Behandeln von Benzoxazolon-carbonsäure-(6)-methylester mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 271). — Nadeln. F: 168°.

**3-Acetyl-benzoxazolon-carbonsäure-(6)-methylester** $C_{11}H_9O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N(CO\cdot CH_3)}_{O}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoxazolon-carbonsäure-(6)-methylester mit Acetanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 271). — Blättchen. F: 170°.

### 2. 2'-Oxo-2.6-dimethyl-2'.5'-dihydro-[furano-3'.4':3.4-pyridin]-carbonsäure-(5), Lacton der 4¹-Oxy-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

*B.* Beim Kochen von 4¹-Chlor (oder 4¹-Jod)-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (BENARY, *B.* **51**, 570). — Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Löslich in Eisessig, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren. — Gibt mit Natronlauge die entsprechende Dicarbonsäure.

**2'-Oxo-2.6-dimethyl-2'.5'-dihydro-[thiopheno-3'.4':3.4-pyridin]-carbonsäure-(5), Lacton der 4¹-Mercapto-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{10}H_9O_3NS$, Formel III (R = H). *B.* Beim Behandeln von 4¹-Jod-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Kaliumhydrosulfid in verd. Alkohol erhält man den Äthylester, der dann durch Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift wird (BENARY, *B.* **51**, 572). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 272°. Schwer löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Eisessig.

III.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3NS$, Formel III (S. 387) (R = $C_2H_5$). *B.* s. bei der Säure. — Blaßrote Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116° (BENARY, *B.* 51, 572). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Salzsäure.

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_5O_4N$.

1. *6-Oxo-4.5-benzo-1.3-oxazin-carbonsäure-(2)* $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.

**Methylester**, Anhydro-[N-methoxalyl-anthranilsäure], Methoxalylanthranil $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=\dot{C}\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von N-Methoxalyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* 32, 122). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol oder Essigsäureanhydrid). F: 177,5° (korr.). — Wird leicht hydrolysiert (schon durch käuflichen absoluten Alkohol oder Eisessig). Gibt bei kurzem Erhitzen mit Anilin 3-Phenyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-methylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 573). Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol N.N'-Bis-[3-amino-chinazolon-(4)-carboyl-(2)]-hydrazin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 574).

**Äthylester**, Anhydro-[N-äthoxalyl-anthranilsäure], Äthoxalylanthranil $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=\dot{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von N-Äthoxalyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* 32, 122). — Platten (aus Essigsäureanhydrid). F: 129—130° (korr.). — Kann, ohne Hydrolyse zu erleiden, aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Wird durch kochendes Wasser gespalten. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° das Ammoniumsalz der Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2). Liefert beim Kochen mit Harnstoff und Alkohol sowie beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140—150° Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester. Liefert bei der Einw. von Methylamin in Wasser 3-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-methylamid. Mit überschüssigem Anilin entsteht bei kurzem Erhitzen 3-Phenyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester, bei längerem Erhitzen dessen Anil. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol bildet sich N.N'-Bis-[3-amino-chinazolon-(4)-carboyl-(2)]-hydrazin.

2. *3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2)-1.2-oxyd (Isatogensäure)* $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. Derivate der Isatogensäure s. bei 3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2), Ergw. Bd. XX/XXII, S. 576.

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_7O_4N$.

1. *6-Oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(5'), Anhydro-[acetamino-terephthalsäure]*, Acetylanthranil-carbonsäure-(4) $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 347)*[1]). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 320° (WEGSCHEIDER, FALTIS, *M.* 33, 193). — Gibt beim Eindampfen oder längeren Behandeln mit Wasser wieder 2-Acetamino-terephthalsäure.

**Methylester** $C_{11}H_9O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot O}_{N=\dot{C}\cdot CH_3}$. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Acetamino-terephthal-4-methylestersäure mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, FALTIS, *M.* 33, 200). — Schuppen (aus Acetanhydrid). Schmilzt bei 148—149° (korr.), wird bei 265° wieder fest und schmilzt erneut bei 305°. Löslich in Benzol, unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Wandelt sich bei Gegenwart von Wasser oder bei sehr langem Aufbewahren an der Luft in die Ausgangsverbindung um.

2. *6-Oxo-2-methyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(6'), Anhydro-[2-acetamino-isophthalsäure]*, Acetylanthranil-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Beim Erwärmen von 2-Acetamino-isophthalsäure mit wenig Acetanhydrid (MAYER, *B.* 44, 2300). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 217° bis 218°. Löslich in Soda-Lösung. — Gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser 2-Acetamino-isophthalsäure.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil *(Hptw. Bd. XXVII, S. 221)* angeführte Literatur.

3. **6-Oxo-2.5'-dimethyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)]-carbonsäure-(4'), Anhydro-[6-acetamino-4-methyl-isophthalsäure], 4-Methyl-acetyl-anthranil-carbonsäure-(5)** $C_{11}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Beim Erwärmen von 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* 36, 581). — Gelbliche Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 285—286° (korr.). Schwer löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol und Toluol. — Wird durch Feuchtigkeit leicht wieder in die Ausgangsverbindung übergeführt. Gibt beim Erwärmen mit konz. Ammoniak 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure-amid-(1). Bei längerem Kochen mit konz. Ammoniak in Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd entsteht 2.7-Dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 574). Beim Kochen mit 33%iger wäßriger Alkylamin-Lösung in Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd entsteht 3-Alkyl-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6), mit Anilin 3-Phenyl-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) und mit 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung 3-Amino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6).

$HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{matrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}>$ (Benzolring mit $HO_2C$ und $CH_3$; $CO$—$O$, $N=C\cdot CH_3$)

## d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

**Oxo-carbonsäuren** $C_{14}H_{13}O_4N$.

1. ***2.4-Dimethyl-5-[furfuryliden-acetyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)***

$$C_{14}H_{13}O_4N = \begin{matrix}HC{-\!\!-}CH & & CH_3\cdot C{-\!\!-\!\!-}C\cdot CO_2H\\ \| \quad\;\; \| & & \| \qquad\quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$$

*B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3) mit Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* 47 II, 14). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 287—288° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Essigester, fast unlöslich in Benzol, Xylol Chloroform, Petroläther und Wasser. — $AgC_{14}H_{12}O_4N$. Gelber Niederschlag.

Äthylester $C_{16}H_{17}O_4N = \begin{matrix}HC{-\!\!-}CH & & CH_3\cdot C{-\!\!-\!\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \| \quad\;\; \| & & \| \qquad\quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* 47 II, 13). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 184—185°. Löslich in Alkohol, Methanol und Essigester, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser; löslich in konz. Säuren mit roter Farbe.

2. ***3.5-Dimethyl-4-[furfuryliden-acetyl]-pyrrol-carbonsäure-(2)***

$$C_{14}H_{13}O_4N = \begin{matrix}HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C{-\!\!-\!\!-}C\cdot CH_3\\ \| \qquad \| \qquad\qquad\qquad \| \qquad \|\\ HC{-\!\!-}CH \qquad CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$$

*B.* Beim Kochen von 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) mit Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* 47 II, 16). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 179—180° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform und Äther, sehr leicht in Alkohol und Essigester. — $AgC_{14}H_{12}O_4N$.

Äthylester $C_{16}H_{17}O_4N = \begin{matrix}HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C{-\!\!-\!\!-}C\cdot CH_3\\ \| \qquad \| \qquad\qquad\qquad \| \qquad \|\\ HC{-\!\!-}CH \qquad CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester mit Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, VECCHI, *G.* 47 II, 16). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149—150°. Löslich in Alkohol, Methanol und Essigester, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

## e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

**β-[4.5-Dimethyl-2-phthalidyliden-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure** („Phonopyrrolcarbonsäurephthalid") $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* 55 [1925], 242; H. FISCHER, ORTH, *A.* 502 [1933], 238. — *B.* Beim Erhitzen von Hämopyrrolcarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 499) mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° (F., KROLLPFEIFFER, *H.* 82, 270). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (F., K.).

$$\begin{matrix}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C:N\cdot C{=\!=\!=}C\\ O<_{CO}>C_6H_4\end{matrix}$$

[1]) Zur Konstitution vgl. die bei Benzoylanthranil (*Hptw. Bd XXVII, S. 221*) angeführte Literatur.

## f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

**3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6)-1.2-oxyd (2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6))** $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, vgl. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6)-1-oxyd, Ergw. Bd. XX/XXII, S. 580.

$HO_2C \cdot C_6H_3 <^{CO}_{N} > C \cdot C_6H_5$ (N→O)

## g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$.

1. **3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisoxazol-carbonsäure-(5), 3.4(CO)-Benzoylen-indoxazen-carbonsäure-(5), Anhydro-[4-oxy-anthrachinon-oxim-(10)-carbonsäure-(1)]** $C_{15}H_7O_4N$, Formel I.

**3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisothiazol-carbonsäure-(5), Anhydro-[4-mercapto-anthrachinon-oxim-(10)-carbonsäure-(1)]** („Anthrachinothiazolcarbonsäure") $C_{15}H_7O_3NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 110—115° (GATTERMANN, *A.* 393, 194). — Gelbe Nadeln. F: ca. 260°.

I. (N—O, $CO_2H$) II. (N—S, $CO_2H$)

2. **5-Oxo-2-phenyl-4-[2-carboxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[2-carboxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{11}O_4N = \begin{matrix} HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : C —— N \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

**2-Phenyl-4-[2-carbomethoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{18}H_{13}O_4N = \begin{matrix} CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : C —— N \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Phthalaldehydsäuremethylester mit 1 Mol Hippursäure, 3 Mol Acetanhydrid und 1 Mol geschmolzenem Natriumacetat auf dem Dampfbad (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2397). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 171°. Sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger wäßriger Kalilauge Isocarbostyril-carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 557).

# 2. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

## a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_5N$.

1. **[2.4-Dioxo-oxazolidyl-(5)]-essigsäure** $C_5H_5O_5N = \begin{matrix} OC —— NH \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot O \cdot CO \end{matrix}$.

**[4-Oxo-2-imino-thiazolidyl-(5)]-essigsäure, Pseudothiohydantoin-essigsäure-(5)** $C_5H_6O_3N_2S = \begin{matrix} OC —— NH \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot S \cdot C : NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 349*). *B.* Beim 2-tägigen Erwärmen von Fumarsäure mit Thioharnstoff in Wasser auf dem Wasserbad (JOHNSON, AMBLER, *Am.* 48, 201). — Schmilzt unter Zersetzung bei 245—250°, bei raschem Erhitzen bei 260°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure [2.4-Dioxo-thiazolidyl-(5)]-essigsäure. — $C_5H_6O_3N_2S + HCl$. Prismen. F: 210—212° (Aufschäumen). Wird durch kaltes Wasser gespalten. — $NaC_5H_5O_3N_2S + 3H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_5H_5O_3N_2S)_2 + H_2O$. — **Brucinsalz.** Schmilzt bei 177° unter Zersetzung (s. bei Brucin, Syst. No. 4792).

**[3-Äthyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyl-(5)]-essigsäure, 3-Äthyl-rhodanin-essigsäure-(5)** $C_7H_9O_3NS_2 = \begin{matrix} OC —— N \cdot C_2H_5 \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot S \cdot CS \end{matrix}$. *B.* Durch Umsetzung des Natriumsalzes der l-Brombernsteinsäure mit dem Kaliumsalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure in Wasser (KALLENBERG, *B.* 52, 2065). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser. Optisch inaktiv. — $NaC_7H_8O_3NS_2 + C_7H_9O_3NS_2$. Grüngelbe Tafeln. F: 242—243° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Essigester.

**3-Äthyl-rhodanin-essigsäure-(5)-amid** $C_7H_{10}O_2N_2S_2$ = $H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot HC\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_2H_5$). *B.* Aus dem Alkalisalz der rechtsdrehenden oder inaktiven Form der [N-Äthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 355) beim Aufbewahren in wäßr. Lösung oder besser beim Erwärmen oder Ansäuern mit Essigsäure (KALLENBERG, *B.* 50, 96). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. — Wird beim Behandeln mit Kaliumpermanganat zersetzt. Gibt mit 0,5n-Natronlauge eine tiefrote, nach Senföl riechende Lösung, die beim Ansäuern mit Schwefelsäure inaktive [N-Äthyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure ausscheidet.

**3-Phenyl-rhodanin-essigsäure-(5)-amid** $C_{11}H_{10}O_2N_2S_2$ = $H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot HC\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_6H_5$). *B.* Beim Ansäuern der wäßr. Lösungen der Salze der Phenylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 250) (KALLENBERG, *B.* 50, 97). — Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 171—173°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Gibt mit Ammoniak Phenylthioharnstoff.

## 2. [2.4-Dioxo-5-methyl-oxazolidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_7O_5N$ =

$HO_2C\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\cdot O\cdot CO$ (OC—NH).

**[3-Äthyl-4-oxo-2-thion-5-methyl-thiazolidyl-(5)]-essigsäure, 3-Äthyl-5-methyl-rhodanin-essigsäure-(5)** $C_8H_{11}O_3NS_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_2H_5$).

a) Rechtsdrehende Form $C_8H_{11}O_3NS_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_2H_5$). *B.* Durch Umsetzung des Natriumsalzes der rechtsdrehenden Citrabrombrenzweinsäure (Ergw. Bd. II, S. 274) mit dem Kaliumsalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure in Wasser und nachfolgendes Ansäuern (KALLENBERG, *B.* 52, 2060). — Gelbliche Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 73—75°. $[\alpha]_D$: +55,5° (Alkohol; c = 0,9).

b) Linksdrehende Form $C_8H_{11}O_3NS_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_2H_5$). *B.* Aus der linksdrehenden Citrabrombrenzweinsäure analog der rechtsdrehenden Form (KALLENBERG, *B.* 52, 2059). — Gelbliche Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 73—75°. Schmilzt wasserfrei bei 107—109°. $[\alpha]_D$: —54,4° (Alkohol; c = 0,8).

c) Inaktive Form $C_8H_{11}O_3NS_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\cdot S\cdot CS$ (OC—N·$C_2H_5$). *B.* Aus inaktiver Citrabrombrenzweinsäure analog der rechtsdrehenden Form (KALLENBERG, *B.* 52, 2061). — Farblose Blätter (aus Wasser). F: 108—110°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton. Löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

## 3. Lactam der [β-Aminoformyloxy-propyl]-malonsäure $C_7H_9O_5N$ =

$H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH$
$CH_3\cdot HC$———O———$CO$.

**Lactam des [β-Guanylmercapto-propyl]-malonsäure-monoäthylesters** $C_9H_{14}O_3N_2S$ = $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH$ / $CH_3\cdot HC$———S———$C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Allylmalonsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* 45, 361). — Rötliche Prismen (aus Wasser). F: 88° bis 89°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser; löslich in verd. Natronlauge mit purpurroter Farbe, die beim Erhitzen in Kongorot übergeht. — Sehr beständig gegen Alkalilauge. Gibt mit konz. Salzsäure [γ-Mercapto-n-valeryl]-harnstoff. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung das Lactam des [β-Guanylmercapto-propyl]-benzyl-malonsäure-monoäthylesters (S. 392).

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

1. **[4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)]-2.3-anhydrid, [α.γ-Lutidin-β.α'.β'-tricarbonsäure]-α'.β'-anhydrid** $C_{10}H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von krystallwasserhaltiger α.γ-Lutidin-β.α'.β'-tricarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXIII, S. 542) mit Essigsäureanhydrid (KIRPAL, REIMANN, *M.* **38**, 256). — Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 232° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur ein Gemisch von 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2) und 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3).

2. **Lactam der [β-Aminoformyloxy-propyl]-benzyl-malonsäure**
$C_{14}H_{15}O_5N$ = $H_2C \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH$ / $CH_3 \cdot HC$ —— O —— $CO$.

**Lactam des [β-Guanylmercapto-propyl]-benzyl-malonsäure-monoäthylesters**
$C_{16}H_{20}O_3N_2S$ = $H_2C \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH$ / $CH_3 \cdot HC$ —— S —— $C:NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Lactams des [β-Guanylmercapto-propyl]-malonsäure-monoäthylesters (S. 391) mit 1 Mol Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 363). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 221°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 5-[β-Mercapto-propyl]-5-benzyl-barbitursäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 518).

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

**Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_7O_5N$.**

1. ***[2.4-Dioxo-oxazolidyliden-(5)]-phenylessigsäure*** $C_{11}H_7O_5N$ = $OC$——$NH$ / $HO_2C \cdot C(C_6H_5):C \cdot O \cdot CO$.

**[3-Phenyl-2.4-dioxo-oxazolidyliden-(5)]-phenylessigsäure-nitril, 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-[α-cyan-benzal]-oxazolidin** $C_{17}H_{10}O_3N_2$ = $OC$——$N \cdot C_6H_5$ / $NC \cdot C(C_6H_5):C \cdot O \cdot CO$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester (Ergw. Bd. X, S. 417) mit Phenylisocyanat auf 100° (DIECKMANN, *B.* **44**, 984). — Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform). F: 210°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester und Phenylurethan.

2. ***2.4-Dioxo-(5)-[3-carboxy-benzal]-oxazolidin*** $C_{11}H_7O_5N$ = $OC$——$NH$ / $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot O \cdot CO$.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[3-carboxy-benzal]-thiazolidin, 3-Phenyl-5-[3-carboxy-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{11}O_3NS_2$ = $OC$——$N \cdot C_6H_5$ / $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot S \cdot CS$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin (S. 310) mit Isophthalaldehydsäure in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **38**, 134). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). Schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, von 347° bis über 360°. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und Ansäuern nach dem Abkühlen einen krystallinischen Niederschlag, der mit Eisenchlorid und Ammoniak eine chromgrüne Färbung gibt.

# 3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

## a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

**3-[β.β-Dimethyl-α-carboxy-vinyl]-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)** $C_9H_9O_6N$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\text{——}C\cdot C(CO_2H){:}C(CH_3)_2\\ \quad\; OC\cdot O\cdot N\end{array}$.

**Dinitril, 3-[β.β-Dimethyl-α-cyan-vinyl]-4-cyan-isoxazolon-(5)** $C_9H_7O_2N_3$ = $\begin{array}{l}NC\cdot HC\text{——}C\cdot C(CN){:}C(CH_3)_2\\ \quad OC\cdot O\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von γ-Isopropyliden-α.γ-dicyan-acetessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 296) mit Hydroxylamin (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 263). — Krystalle. F: 113°. Löslich in Alkalilauge. — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-41}O_6N$.

**1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-7-[2-carboxy-benzoyl]-[naphtho-2'.3':2.3-phenoxazin], 7-[2-Carboxy-benzoyl]-2.3-phthalyl-phenoxazin** $C_{28}H_{15}O_6N$, Formel I.

I. [Strukturformel: O, NH, O, O, ·CO·$C_6H_4$·$CO_2H$] II. [Strukturformel: O, N($CH_3$), S, O, ·CO·$C_6H_4$·$CO_2H$]

**10-Methyl-7-[2-carboxy-benzoyl]-2.3-phthalyl-phenthiazin** $C_{29}H_{17}O_5NS$, Formel II. *B.* Bei ca. ½-stdg. Erhitzen von 10-Methyl-2.7-bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin (S. 394) mit konz. Schwefelsäure auf 100—105° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1245). — Schwarzviolettes Pulver (aus Nitrobenzol). Die getrocknete oder aus Nitrobenzol umkrystallisierte Säure ist unlöslich in verd. Natronlauge, löslich in Ammoniak. — Das aus der unreinen Säure oder durch Verküpung und Reoxydation erhaltene Natriumsalz gibt kolloidale Lösungen.

# 4. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

## a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_7N$.

**α-[2.4-Dioxo-oxazolidyliden-(5)]-glutarsäure** $C_8H_7O_7N$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OC\text{——}NH\\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H){:}C\cdot O\cdot CO\end{array}$.

**α-[3-Phenyl-2.4-dioxo-oxazolidyliden-(5)]-glutarsäure-dinitril, 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-[α.γ-dicyan-propyliden]-oxazolidin** $C_{14}H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\quad OC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CN){:}C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Äthoxalyl-glutarsäure-dinitril (*Hptw. Bd. III, S. 854*) mit 2 Mol Phenylisocyanat auf 100° (DIECKMANN, *B.* **44**, 985). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Natriumäthylat-Lösung unter Rückbildung von α-Äthoxalyl-glutarsäure-dinitril gespalten.

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-39}O_7N$.

**2.7-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenoxazin** $C_{28}H_{17}O_7N$, s. nebenstehende Formel. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3{<}^{NH}_{O}{>}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

**2.7-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin** $C_{28}H_{17}O_6NS$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert Phenthiazin (S. 225) mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff, zersetzt mit verd. Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit 2n-Natronlauge (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1243). — Gelbrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 250°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner und in rauchender Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe. — Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—106° 2.3;6.7-Diphthalyl-phenthiazin (S. 352).

**10-Methyl-2.7-bis-[2-carboxy-benzoyl]-phenthiazin** $C_{29}H_{19}O_6NS$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3{<}^{N(CH_3)}_{S}{>}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 10-Methyl-phenthiazin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1245). — Krystalle (aus Cumol). Zersetzt sich oberhalb 170°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und hochsiedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün, erscheint in dünner Schicht rotbraun und geht beim Erhitzen durch Rot in Grün über. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei ca. $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 100° bis 105° 10-Methyl-7-[2-carboxy-benzoyl]-2.3-phthalyl-phenthiazin (S. 393); bei 2-stdg. Erhitzen entsteht 10-Methyl-2.3;6.7-diphthalyl-phenthiazin (S. 352).

# E. Oxy-oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4-dioxy-2-carboxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4-dioxy-2-carboxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel. $(HO)_2(HO_2C)C_6H_2\cdot CH{=}C{-}N{=}C(C_6H_5){\cdot}O{\cdot}CO$ (Ring)

**5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{20}H_{17}O_6N$ = $(CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot O_2C)C_6H_2\cdot CH:C{-}N$ / $OC\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Opiansäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 484) mit Hippursäure, geschmolzenem Natriumacetat und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2398). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 134°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure oder besser beim Erhitzen mit Kalilauge und Ansäuern der erhaltenen Lösung 7.8-Dimethoxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 566).

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

**3-[2.4.6-Trioxy-3.5-dicarboxy-phenyl]-isoxazolon-(5), 2.4.6-Trioxy-5-[5-oxo-isoxazolinyl-(3)]-isophthalsäure** $C_{11}H_7O_9N$, s. nebenstehende Formel (R = H). $H_2C{-}C(=N{-}O{-}CO){-}C_6(OH)_3(CO_2R)_2$

**Diäthylester** $C_{15}H_{15}O_9N$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäure-triäthylester mit überschüssigem Hydroxylamin in Alkohol (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1880). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 203—204° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung.

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.

**4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)** $C_{16}H_7O_{13}N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

**Tetraäthylester** $C_{24}H_{23}O_{13}N$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$), s. S. 386.

## 4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 14 Sauerstoffatomen.

**Oxy-oxo-carbonsäure** $C_{16}H_7O_{14}N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

**Tetraäthylester** $C_{24}H_{23}O_{14}N$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). Diese Konstitution kommt auch der im *Hptw. Bd. X, S. 577* bei 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester beschriebenen „gelben Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$" zu (LEUCHS, *A.* **460** [1928], 7, 25). — *B.* Neben 4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (S. 386) beim Behandeln von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 689) mit Salpetersäure (D: 1,4) (L., THEODORESCU, *B.* **43**, 1245). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 216° (Zers.) (L., TH.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab (L., TH.). Ist gegen schweflige Säure beständig (L., TH.).

# V. Sulfonsäuren.

## A. Monosulfonsäuren.

### Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4NS$.

**1. Sulfonsäuren $C_7H_5O_4NS$.**

1. ***Benzoxazol-sulfonsäure-(4)*** $C_7H_5O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**Benzthiazol-sulfonsäure-(4)** $C_7H_5O_3NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}CH$. *B.* Neben Benzthiazol-sulfonsäure-(6) und Benzthiazol-sulfonsäure-(7) bei längerem Erwärmen von Benzthiazol mit rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid-Gehalt) auf 100° (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 199, 201). — Prismen (aus Wasser). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Amino-thiophenol-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 747). — $Ba(C_7H_4O_3NS_2)_2$.

2. ***Benzoxazol-sulfonsäure-(6)*** $C_7H_5O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**Benzthiazol-sulfonsäure-(6)** $C_7H_5O_3NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}CH$. *B.* s. bei Benzthiazol-sulfonsäure-(4) (s. o.). — Prismen (aus Wasser) (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 201). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 6-Amino-thiophenol-sulfonsäure-(3). — $Ba(C_7H_4O_3NS_2)_2 + 3H_2O$.

**Benzthiazol-sulfonsäure-(6)-hydroxymethylat** $C_8H_9O_4NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_3{<}{}^{N(CH_3)(OH)}_{S}{>}CH$. — **Anhydroform** $C_8H_7O_3NS_2 = \bar{O}\cdot SO_2\cdot C_6H_3{<}{}^{\overset{+}{N}(CH_3)}_{S}{>}CH$. Zur Konstitution vgl. a. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362, 2365. — *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazolthion-sulfonsäure-(6) (S. 397) bei der

Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 209). — Nadeln (aus Wasser). — Oxydation mit Permanganat: R., D., R. Verhalten beim Kochen mit Wasser: R., D., R. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser 6-Methylamino-1-mercapto-benzol-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 748) (R., D., R.).

3. ***Benzoxazol-sulfonsäure-(7)*** $C_7H_5O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**Benzthiazol-sulfonsäure-(7)** $C_7H_5O_3NS_2 = HO_3S \cdot C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}CH$. *B.* s. bei Benzthiazol-sulfonsäure-(4) (S. 395). — Prismen mit $^1/_2H_2O$ (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 200). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 6-Amino-thiophenol-sulfon-säure-(2). — $AgC_7H_4O_3NS_2 + {}^1/_2 H_2O$.

## 2. Sulfonsäuren $C_8H_7O_4NS$.

1. ***4-Methyl-benzoxazol-sulfonsäure-(x)*** $C_8H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**4-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(x)** $C_8H_7O_3NS_2 = HO_3S(CH_3)C_6H_2{<}^{N}_{S}{>}CH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-benzthiazol mit rauchender Schwefelsäure (ca. 25% Anhydrid-Gehalt) auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 224). — Prismatische Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen. Die meisten Salze sind leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2. ***6-Methyl-benzoxazol-sulfonsäure-(7)*** $C_8H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylat** $C_9H_{11}O_4NS_2 = HO_3S \cdot C_6H_2(CH_3){<}^{N(CH_3)(OH)}_{S}{>}CH$. — Anhydroform $C_9H_9O_3NS_2 = \bar{O} \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3){<}^{\overset{+}{N}(CH_3)}_{S}{>}CH$. *B.* Aus dem Chlorid oder dem sauren Sulfat des 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumhydroxyds (S. 214) sowie aus dem Natriumsalz der Verbindung $C_9H_{11}ONS$ (S. 215) bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 244). Bei der Einw. von starker Salpetersäure auf 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion-sulfonsäure-(7) (S. 398) auf dem Wasserbad (RA., REIM. *J. pr.* [2] **93**, 219, 234; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362, 2365). — Prismen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250° (RA., REIM). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,088 g, bei 21° 0,198 g wasserfreie Säure (RA., REIM). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; unverändert löslich in konz. Säuren, löslich in Alkalilaugen (RA., REIM). — Liefert bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in Gegenwart von Bariumcarbonat das Bariumsalz der 4-[Methyl-formyl-amino]-toluol-disulfonsäure-(2.3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 738)[1]) (RA., REIM). Beim Erhitzen mit konz. Salpeterschwefelsäure auf 120° erhält man die Anhydroform des 4 (oder 5)-Nitro-6-methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylats (s. u.) (RA., REIM). Gibt bei der Einw. von konz. Kalilauge das Kaliumsalz der 4-[Methyl-formyl-amino]-3-mercapto-toluol-sulfonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 749) (RA., REIM). — $C_9H_9O_3NS_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Sublimat-Lösung) (RA., REIM).

**4 (oder 5)-Nitro-6-methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylat** $C_9H_{10}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H(CH_3)(NO_2){<}^{N(CH_3)(OH)}_{S}{>}CH$. — Anhydroform $C_9H_8O_5N_2S_2 = \bar{O} \cdot SO_2 \cdot C_6H(CH_3)(NO_2){<}^{\overset{+}{N}(CH_3)}_{S}{>}CH$. *B.* Aus der Anhydroform des 6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylats (s. o.) beim Erhitzen mit konz. Salpeterschwefelsäure auf 120° (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 246). — Gelbliche Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salpetersäure und Schwefelsäure, wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausgefällt; löslich in Alkalilauge mit roter Farbe, wird durch Kohlendioxyd oder Wasser ausgefällt. — Liefert bei der Einw. von konz. Kalilauge das tiefrote Kaliumsalz der (nicht näher beschriebenen) 5(oder 6)-Nitro-4-[methyl-formyl-amino]-3-mercapto-toluol-sulfonsäure-(2).

[1]) Dort ist als Ausgangsmaterial irrtümlich die Verbindung der nebenstehenden Formel angenommen.

3. ***6-Methyl-benzoxazol-sulfonsäure-(x)*** $C_8H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(x)** $C_8H_7O_3NS_2$ = $HO_3S \cdot C_6H_2(CH_3) < {}^{N}_{S} > CH$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Methyl-benzthiazol mit rauchender Schwefelsäure (ca. 25% Anhydrid-Gehalt) auf 100° (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 229). — Prismen (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen. — Kupfersalz. Hellblaue Prismen. — $AgC_8H_6O_3NS_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

# B. Oxy-sulfonsäuren.

## Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

**5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7')** $C_{17}H_{11}O_4NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Benzylamino (oder 6-Benzalamino)-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 750, 751) mit Natriumthiosulfat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 235051; *C.* **1911** II, 113; *Frdl.* **10**, 190). — Schwach gelb. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalilaugen. — Natriumsalz. Schwach braunes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**8'-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(6')** $C_{17}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7-[3-Nitro-benzalamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 753) mit Natriumthiosulfat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 235051; *C.* **1911** II, 113; *Frdl.* **10**, 190). — Rotbraun. — Natriumsalz. Gelbes Pulver. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

# C. Oxo-sulfonsäuren.

## 1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

### a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

**1. Sulfonsäure des Benzoxazolons $C_7H_5O_2N$.**

**3-Methyl-benzthiazolthion-sulfonsäure-(6)** $C_8H_7O_3NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 3-Methylbenzthiazolthion (S. 272) mit rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid-Gehalt) auf 120° (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 206). — Nadeln. Hygroskopisch (D., RA., *C.* **1913** I, 1351). F: 134° (RA., D., REIM). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (RA., D., REIM; D., RA.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) die Anhydroform des Benzthiazol-sulfonsäure-(6)-hydroxymethylats (S. 395) (RA., D., REIM, *J. pr.* [2] **93**, 209; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362, 2365). Liefert beim Kochen mit Barytwasser 6-Methylamino-thiophenol-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 748) (RA., D., REIM). — Die Alkalisalze sind ziemlich schwer löslich (RA., D., REIM). — $AgC_8H_6O_3NS_3$. Nadeln (aus Wasser) (RA., D., REIM). — $Ba(C_8H_6O_3NS_3)_2$. Schuppen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (RA., D., REIM). — $Hg(C_8H_6O_3NS_3)_2$(?). Gelatinös. Verwandelt sich nach einiger Zeit in das basische Salz (D., RA.). — $Hg(C_8H_6O_3NS_3)_2 + HgO$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (D., RA.).

**2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.**

1. ***Sulfonsäure des Phenmorpholons-(3)*** $C_8H_7O_2N$.

**1-Thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd-sulfonsäure-(7), Sulfazon-sulfonsäure-(7)** $C_8H_7O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erwärmen von Sulfazon

(S. 273) mit 20%iger rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **49**, 358; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 269748; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 163). — Prismen (aus verd. Alkohol). — Kuppelt mit Diazoniumsalzen unter Bildung von Azofarbstoffen (CL.). — $KC_8H_6O_6NS_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (Höchster Farbw.).

2. ***Sulfonsäure des 6-Methyl-benzoxazolons*** $C_8H_7O_2N$.

**3.6 - Dimethyl - benzthiazolthion - sulfonsäure-(7)** $C_9H_9O_3NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (S. 275) mit rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid-Gehalt) auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 233). — Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in konz. Salzsäure und 50%iger Schwefelsäure (RA., REIM). — Verkohlt beim Erhitzen (RA., REIM). Gibt bei der Oxydation mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbad die Anhydroform des 6-Methyl-benzthiazol-sulfonsäure-(7)-hydroxymethylats (S. 396) (RA., REIM; vgl. a. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362, 2365). — Salze: RA., REIM. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). — Kupfersalz. Grüne Flocken. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser).

N·CH3
CH3· S CS
HO3S

## b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

**Verbindung** $C_{14}H_7O_4NSSe$ („Anthrachinonisoselenazolsulfonsäure"), s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Ammoniak auf das Kaliumsalz der 1-Cyanseleno-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 90) im geschlossenen Gefäß (BAYER & Co., D. R. P. 264139; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 1129). — Grünliche Nadeln.

N—Se
HO3S O

# 2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

**[6 - Sulfo - thionaphthen - (2)] - [indol - (3)] - indigo** $C_{16}H_9O_5NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(6) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 553) mit Isatin (FRIEDLAENDER, *B.* **49**, 959). — Grünschwarz schillernde Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; schwer löslich in Salzsäure. — $Ba(C_{16}H_8O_5NS_2)_2$. Schwer löslich in Wasser.

CO
HO3S· S C=C
OC NH

# VI. Amine.

# A. Monoamine.

## 1. Monoamine $C_nH_{2n}ON_2$.

**2-Amino-5-methyl-$\Delta^2$-oxazolin** $C_4H_8ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$.

**2 - Benzoylanilino - 5 - methyl - $\Delta^2$ - thiazolin** $C_{17}H_{16}ON_2S$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Methyl-thiazolidon-(2)-anil in Pyridin (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder kalter Salzsäure wieder 5-Methyl-thiazolidon-(2)-anil.

## 2. Monoamine $C_nH_{2n-2}ON_2$.

**2-Amino-4-methyl-oxazol** $C_4H_6ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot O\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$.

**2-[4-Methyl-thiazolyl-(2)-imino]-4-methyl-$\Delta^4$-thiazolin** bezw. **Bis-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-amin** $C_8H_9N_3S_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}N\ \ HN\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot C\cdot N:C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}N\ \ \ \ N\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von „Isomethylrhodim" (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) mit Salzsäure (TSCHERNIAC, *Soc.* **115**, 1082, 1083; vgl. HANTZSCH, *B.* **61** [1928], 1781). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 153—154° (T.). Löslich in ca. 5 Tln. heißem und in ca. 37 Tln. kaltem Alkohol (T.). Unlöslich in Wasser und Alkalicarbonat-Lösung, löslich in Alkalilauge (T.) — $C_8H_9N_3S_2 + HCl + 5H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 250° (T.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in ca. 46 Tln. Wasser von 26° und in 3—4 Tln. heißem Wasser. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in ca. 9 Tln. heißer $10\%$iger Salzsäure.

## 3. Monoamine $C_nH_{2n-8}ON_2$.

**2-Amino-benzoxazol (O.N-o-Phenylen-isoharnstoff)** $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Benzoxazolon-imid, S. 270. [Formel: $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C\cdot NH_2$]

**2-Benzoylanilino-benzthiazol, N-Phenyl-N-benzoyl-S.N'-o-phenylen-isothioharnstoff** $C_{20}H_{14}ON_2S = C_6H_4<{}^{N}_{S}>C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Benzthiazolon-anil mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 289). Aus 2-[N.N'.N''-Triphenyl-guanidino]-benzthiazol bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge (F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°.

**2-[N.N'.N''-Triphenyl-guanidino]-benzthiazol** $C_{26}H_{20}N_4S = C_6H_4<{}^{N}_{S}>C\cdot N(C_6H_5)\cdot C<{}^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Diphenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-thiodiazolidin mit Anilin auf 110° (FROMM, *A.* **394**, 288). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. — Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht 2-Benzoylanilino-benzthiazol.

## 4. Monoamine $C_nH_{2n-10}ON_2$.

### 1. Amine $C_9H_8ON_2$.

1. *3-Amino-5-phenyl-isoxazol* $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**4-Nitroso-3-alkylamino (bezw. arylamino)-5-phenyl-isoxazol** $\begin{matrix} ON\cdot C\text{——}C\cdot NH\cdot R \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (R = Alkyl bezw. Aryl) ist desmotrop mit 4-Nitroso-5-phenyl-isoxazolon-(3)-alkylimid (bezw. -arylimid), S. 279.

2. *2-Amino-4-phenyl-oxazol* $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot O\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$.

**2-p-Toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid, S. 280.

**2-[Benzyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol** $C_{23}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von $\omega$-Brom-acetophenon auf N-p-Tolyl-N-benzyl-thioharnstoff in heißer alkoholischer Lösung unter Zusatz von Pyridin

(v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 43). — Prismen (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löslich in Äther und heißem Ligroin, schwer löslich in Alkohol. — Kuppelt mit Diazoniumsalzen. — Chloroplatinat. Hellorangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 225° (Zers.). — Pikrat. Prismen (aus Eisessig). F: 155°.

**2-[Acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol** $C_{18}H_{16}ON_2S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 39). — Prismen. F: 124,5°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte.

**2-[Benzoyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol** $C_{23}H_{18}ON_2S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 39). — Prismen (aus Benzol). F: 207°.

**2-[Anilinoformyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol, 2-[ω-Phenyl-α-p-tolyl-ureido]-4-phenyl-thiazol, N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-harnstoff** $C_{23}H_{19}ON_3S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid und Phenylisocyanat in Äther (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 37). — Blättchen (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 196,5°. Sehr schwer löslich in Ligroin, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**5-Brom-2-[acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol** $C_{18}H_{15}ON_2BrS$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Brom-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 53). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142,5°.

**5-Brom-2-p-tolylnitrosamino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{12}ON_3BrS$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 5-Brom-4-phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Amylnitrit (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 59). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch Säuren zersetzt.

**5-Nitroso-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{16}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ ON\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 2-p-Tolylimino-5-oximino-4-phenyl-thiazolin, S. 332.

**5-Nitroso-2-[acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-thiazol** $C_{18}H_{15}O_2N_3S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ ON\cdot C\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-p-Tolylimino-5-oximino-4-phenyl-thiazolin mit Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 56). — Dunkelrote Blättchen. F: 163°.

## 2. 2-Aminomethyl-4-phenyl-oxazol $C_{10}H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{array}$.

**2-Aminomethyl-4-phenyl-thiazol** $C_{10}H_{10}N_2S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Das Bis-hydrobromid bildet sich bei 3-stdg. Digerieren von bromwasserstoffsaurem 2-[Carbäthoxy-amino-methyl]-4-phenyl-thiazol mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 235, 238). — $C_{10}H_{10}N_2S + 2HBr$. Prismen (aus Bromwasserstoffsäure). F: 253° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Eisessig, löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

**2-p-Toluidinomethyl-4-phenyl-thiazol** $C_{17}H_{16}N_2S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Brom-acetophenon mit p-Toluidino-thioacetamid in Alkohol (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 234, 239). — Hellbraune Prismen (aus Ligroin oder Alkohol). Schmilzt bei 110—111° zu einem roten Öl.

**2-Benzaminomethyl-4-phenyl-thiazol** $C_{17}H_{14}ON_2S$ =
$C_6H_5\cdot C$—N
$HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Brom-acetophenon mit Benz-amino-thioacetamid in absol. Alkohol (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 234, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

**2-[Carbäthoxyamino-methyl]-4-phenyl-thiazol** $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ =
$C_6H_5\cdot C$—N
$HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erwärmen von ω-Brom-acetophenon mit Carbäthoxyamino-thioessigsäureamid in absol. Alkohol (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 234, 237). — Prismen. F: 59—61°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{14}O_2N_2S + HBr$. Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 145—150° (Aufschäumen). Der Schmelzpunkt sinkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder verd. Alkohol auf 75°, steigt aber nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wieder auf 145° (Aufschäumen).

**2-Ureidomethyl-4-phenyl-thiazol** $C_{11}H_{11}ON_3S$ = $C_6H_5\cdot C$—N
$HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Brom-acetophenon mit Ureidothioessigsäureamid in absol. Alkohol (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 234, 241). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 190°. — $C_{11}H_{11}ON_3S + HBr$. Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 214° (Zers.).

3. **3.5-Dimethyl-4-[α-amino-benzyl]-isoxazol** $C_{12}H_{14}ON_2$ =
$C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot O\cdot N$.

**3.5-Dimethyl-4-[α-carbäthoxyamino-benzyl]-isoxazol** $C_{15}H_{18}O_3N_2$ =
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von ms-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetylaceton mit Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Natriumacetat in viel verd. Alkohol (BIANCHI, *G.* **42** II, 502, 503, 506). Bei längerem Aufbewahren von ms-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetylaceton-monoxim (B.). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95°. Unlöslich in Alkalien. — Bleibt beim Kochen mit Säuren unverändert.

## 5. Monoamine $C_nH_{2n-12}ON_2$.

### Amine $C_{10}H_8ON_2$.

1. *Amin* $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

I. O—NH … $NH_2$  II. $O_2S$—NH … $NH_2$

**Sultam der Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(5), 4-Amino-naphthsultam** $C_{10}H_8O_2N_2S$, Formel II. *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthsultam beim Behandeln mit Zinnchlorür-Lösung (ZINCKE, *A.* **412**, 79, 86). — Gelbe Nadeln. Löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und Alkalilauge mit orangegelber Farbe; die Lösungen färben sich an der Luft dunkelviolett. — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Eisenchlorid oder mit Chromschwefelsäure bildet sich Naphthsultamchinon (S. 286). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension des Hydrochlorids in Eisessig + konz. Salzsäure entsteht Dichlor-naphthsultamchinondichlorid (S. 285). — $C_{10}H_8O_2N_2S + HCl + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, fast unlöslich in konz. Salzsäure. — Sulfat. Krystalle. Schwer löslich.

**4-Acetamino-naphthsultam** $C_{12}H_{10}O_3N_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5\langle{SO_2 \atop NH}\rangle$. *B.* Beim Erwärmen von N-Acetyl-4-acetamino-naphthsultam mit verd. Alkalilauge (ZINCKE, *A.* **412**, 88). — Nadeln (aus Eisessig). F: 276° (nach vorhergehendem Sintern). Ziemlich schwer löslich in Eisessig. Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

**N-Acetyl-4-acetamino-naphthsultam** $C_{14}H_{12}O_4N_2S$ =
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5\langle{SO_2 \atop N\cdot CO\cdot CH_3}\rangle$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-naphthsultam mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **412**, 88). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). Schmilzt oberhalb 260°. Sehr schwer löslich in Eisessig, leichter in Essigsäureanhydrid.

2. *Anhydro-[8-oxy-1-oximino-3-amino-1.4-dihydro-naphthalin]* $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

**Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-anilino-dihydronaphthalin-sulfonsäure-(8)]** $C_{16}H_9O_2N_2Cl_3S$, Formel II, ist desmotrop mit Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-phenylimino-tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(8)], S. 284.

## 6. Monoamine $C_nH_{2n-14}ON_2$.

### 1. Amine $C_{12}H_{10}ON_2$.

1. *1-Amino-phenoxazin* $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel III.

**3-Chlor-5.7-dinitro-1-amino-phenoxazin** $C_{12}H_7O_5N_4Cl$, Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2.6-diamino-phenol mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkoh. Kalilauge auf 70° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 291, 302). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich in kaltem alkalihaltigem Alkohol mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

**3.5.7-Trinitro-1-amino-phenoxazin** $C_{12}H_7O_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-2.6-diamino-phenol mit dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) in Alkohol (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 305). — Rotbraune bis granatrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig. Die Lösung in kaltem alkalihaltigem Alkohol ist bräunlich bordeauxrot. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

**3.5.7-Trinitro-1-acetamino-phenoxazin** $C_{14}H_9O_8N_5$ = $(O_2N)_2C_6H_2{<}^{NH}_{O}{>}C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-6-acetamino-phenol mit dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium in Alkohol am Rückflußkühler (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 295, 306). Bei kurzem Kochen von 3.5.7-Trinitro-1-amino-phenoxazin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (M., B.). — Braungelbe, goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Die Lösung in kaltem alkalihaltigem Alkohol ist rotstichig violett. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

2. *2-Amino-phenoxazin* $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel V.

**„2-Amino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel VI *(S. 372)*. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser, angesäuertem Alkohol und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1885, 1893; K., SANDOZ, *B.* **50**, 1669, 1672. — Perchlorat. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol) (K., BOUBIS, *B.* **50**, 1667). Die Lösung in angesäuertem Alkohol ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure in dünner Schicht olivgrün, in dicker Schicht purpurrot (K., S.). — Sulfat. Gelblichrotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (K., *B.* **47**, 2159). Die Lösungen in Wasser und verd. Schwefelsäure sind gelblichrot; löslich in 60%iger Schwefelsäure mit olivgrüner, im durchfallenden Licht roter Farbe (K., H., G.).

**2-Amino-phenthiazin, „Amino-thiodiphenylamin"** $C_{12}H_{10}N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 372)*. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-phenthiazin mit Zinn und Salzsäure (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2815).

**„2-Amino-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{12}H_{10}ON_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 373)*. *B.* Das Bromid entsteht beim Eintragen von Phenazthioniumperbromid in alkoh. Ammoniak,

Verdunstenlassen der Lösung an der Luft und Behandeln der wäßr. Lösung des Rückstands mit Natriumbromid (Kehrmann, *B.* **49**, 2831). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: Eckert, Pummerer, *Ph. Ch.* **87**, 613; P., E., Gassner, *B.* **47**, 1495; in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol: K., *B.* **49**, 2836; Absorptionsspektrum des Sulfats in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., Speitel, Grandmougin, *B.* **47**, 2979, 2980; vgl. K., Havas, Gr., *B.* **47**, 1883. — Das Chlorid wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure unter Rotfärbung der ursprünglich grünen Lösung teilweise reduziert und im Kern chloriert; beim Erwärmen bis zur Entfärbung der Lösung erhält man salzsaures 1(?)-Chlor-2-amino-phenthiazin (K., *B.* **46**, 3038 Anm. 1; **47**, 2157, 2158; K., Sp., Gr.; vgl. P., Ga., *B.* **46**, 2319, 2326; P., E., Ga., *B.* **47**, 1494, 1504). — Sulfat. *Darst.* aus dem Chlorid: K., *B.* **47**, 2157. Die Lösungen in Wasser und in verd. Schwefelsäure sind violett; löslich in $60^0/_0$iger Schwefelsäure sowie in kalter konzentrierter Salzsäure mit grüner, in konz. Schwefelsäure und in Schwefelsäuremonohydrat mit gelblichgrüner Farbe (K., Sp., Gr.).

**10-Methyl-2-amino-phenthiazin** $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_4{<}^{N(CH_3)}_{S}{>}C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 10-Methyl-2-nitro-phenthiazin-9-oxyd mit Zinnchlorür und etwas Zinn in alkoh. Salzsäure (Kehrmann, Zybs, *B.* **52**, 133). — Die verdünnte wäßrige Lösung des Hydrochlorids färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid zunächst violett, dann schmutzigblau und scheidet schließlich ein schwarzes, in heißem Wasser unlösliches Pulver ab. Liefert mit Wasserstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Lösung. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure.

**N-Methyl-phenthiazim** $C_{13}H_{10}N_2S$, Formel I, und Salze des „2-Methylamino-phenazthioniumhydroxyds" $C_{13}H_{12}ON_2S$, Formel II. *B.* des Bromids s. im folgenden

I. [Strukturformel: N, S, :N·CH₃] II. [Strukturformel: N, S, ·NH·CH₃] OH

Artikel. Eine orangegelbe ätherische Lösung von N-Methyl-phenthiazim erhält man beim Zusatz von Natriumcarbonat zur wäßr. Lösung des Perchlorats und Extrahieren mit Äther (Kehrmann, *B.* **49**, 2833, 2834). — Perchlorat. Dunkelviolettbraune Nadeln. Die wäßr. Lösung ist rötlichviolett. Absorptionsspektrum in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol: K.

**„2-Dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd", „Dimethylthiazim"** $C_{14}H_{14}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht neben 2-Methylamino-phenazthioniumbromid und anderen Verbindungen bei der Einw. von $5^0/_0$iger alkoh. Dimethylamin-Lösung auf Phenazthioniumperbromid in Äther (Kehrmann, *B.* **49**, 2833). — Perchlorat. Fast schwarze, bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser mit blauvioletter Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig olivgrün, in dünner Schicht bräunlich rosa; auf Zusatz von Eis wird die Lösung zunächst grün, dann blauviolett. — Chloroplatinat $2[C_{14}H_{13}N_2S]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Violettglänzende Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

[Strukturformel: N, S, ·N(CH₃)₂] OH

**„2-Diäthylamino-phenazthioniumhydroxyd", „Diäthylthiazim"** $C_{16}H_{18}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Phenazthioniumperbromid mit alkoh. Diäthylamin-Lösung (Kehrmann, *B.* **49**, 2835). — Bromid. Absorptionsspektrum in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol: K. Die alkoh. Lösung fluoresciert. — Perchlorat. Violettglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig olivgrün, in dünner Schicht rötlichgelb; löst sich in $60^0/_0$iger Schwefelsäure mit blaugrüner, in verd. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. — Chloroplatinat $2[C_{16}H_{17}N_2S]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Fast schwarze, bronzeglänzende Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser.

[Strukturformel: N, S, ·N(C₂H₅)₂] OH

**„2-Anilino-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{18}H_{14}ON_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 373*). Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: Eckert, Pummerer, *Ph. Ch.* **87**, 613; P., E., Gassner, *B.* **47**, 1495; Absorptionsspektrum des Bromids in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol: Kehrmann, *B.* **49**, 2836.

[Strukturformel: N, S, ·NH·C₆H₅] OH

**„2-Methylanilino-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{19}H_{16}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Phenthiazin und Methylanilin in siedendem Alkohol mit einer salzsäurehaltigen alkoholischen Eisenchlorid-Lösung (Kehrmann, *B.* **49**, 1014). — Absorptionsspektrum des Bromids in salzsäurehaltigem Alkohol: K., *B.* **49**, 2836. — Die Salze werden bei der Einw.

[Strukturformel: N, S, ·N(CH₃)·C₆H₅] OH

von kalter Alkalilauge sowie beim Erwärmen mit Alkalicarbonat-Lösung oder Ammoniak unter Bildung von Phenthiazon zersetzt (K., *B.* **49**, 1015). — Die Lösungen der Salze in konz. Schwefelsäure sind violettbraun und werden auf Wasserzusatz grün (K., *B.* **49**, 1015). — Bromid. Bronzeglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (K., *B.* **49**, 1015). — Perchlorat. Violettbraune Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (K., *B.* **49**, 1015). — Nitrat. Grünschwarze, violettglänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit dunkelgrüner Farbe (K., *B.* **49**, 1014). — Chloroplatinat $2[C_{19}H_{15}N_2S]Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Dunkelgrüne Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser mit grüner Farbe (K., *B.* **49**, 1015).

**„2 - Acetamino - phenazthioniumhydroxyd"** $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 373)*. Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: ECKERT, PUMMERER, *Ph. Ch.* **87**, 611, 613; P., E., GASSNER, *B.* **47**, 1495, 1498.

**10-Methyl-2-acetamino-phenthiazin** $C_{15}H_{14}ON_2S$ = $C_6H_4<\frac{N(CH_3)}{S}>C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von salzsaurem 10-Methyl-2-amino-phenthiazin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Beim Behandeln mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung und Umsetzen mit Perchlorsäure erhält man ein „merichinoides" Perchlorat $C_{30}H_{28}O_{10}N_4Cl_2S_2$ (bei 100°) [blauschwarze Nadeln; schwer löslich in Wasser; die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Wasserzusatz schwarzviolett]. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bis zur Entfärbung 10-Methyl-2-acetamino-phenthiazin-9-oxyd.

**10 - Methyl - 2 - acetamino - phenthiazin - 9 - oxyd** $C_{15}H_{14}O_2N_2S$ = $C_6H_4<\frac{N(CH_3)}{SO}>C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 10-Methyl-2-acetamino-phenthiazin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bis zur Entfärbung (KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 136). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich gegen 235°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

**1(?)-Chlor-2-amino-phenthiazin** $C_{12}H_9N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen von 2-Amino-phenazthioniumchlorid mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* **47**, 2158). — Hydrochlorid. Hellgrau, krystallinisch.

**„1 (?) - Chlor - 2 - amino - phenazthioniumhydroxyd"** $C_{12}H_9ON_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Oxydation von 1(?)-Chlor-2-amino-phenthiazin mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (KEHRMANN, *B.* **47**, 2158). — Nitrat $[C_{12}H_8N_2ClS]NO_3$ (bei 100°). Violettrote Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

**„7 (?) - Chlor - 2 - amino - phenazthioniumhydroxyd"** $C_{12}H_9ON_2ClS$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Bei der Reduktion von 7(?)-Chlor-2-nitro-phenthiazin mit Zinnchlorür und Salzsäure und Oxydation des entstandenen 7(?)-Chlor-2-amino-phenthiazins mit Eisenchlorid (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2816). Die wäßr. Lösung ist violettrot.

**2 - Amino - phenselenazin, „Amino - selenodiphenylamin"** $C_{12}H_{10}N_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Nitrophenselenazin mit Zinn und konz. Salzsäure (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 401). — Blättchen (aus Alkohol). Löslich in warmem Benzol. — Färbt sich an der Luft leicht graublau. — $C_{12}H_{10}N_2Se + HCl$. Nadeln. Färbt sich an der Luft graugrün. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln, die sich schnell graubraun färben.

**Phenselenazim** $C_{12}H_8N_2Se$, Formel I, und Salze des „2-Amino-phenazselenoniumhydroxyds" $C_{12}H_{10}ON_2Se$, Formel II. *B.* Beim Behandeln der Salze des 2-Aminophenselenazins mit Eisenchlorid-Lösung (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 403). — Rotes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol mit rubinroter, schwerer in Äther mit roter Farbe, unlöslich in Wasser. — Zinkchlorid-Doppelsalz $2[C_{12}H_9N_2Se]Cl + ZnCl_2$. Bronzefarbene Nadeln.

Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe; sehr verd. Lösungen sind blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz blau, auf Alkalizusatz rot. Färbt Seide hellblau bis blauviolett.

**„2 - Anilino - phenazselenoniumhydroxyd"** $C_{18}H_{14}ON_2Se$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $[C_{18}H_{13}N_2Se]Cl$ (bei 70°). *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von Phenselenazin und Anilinhydrochlorid mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (Karrer, *B.* **49**, 600). Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe, schwerer in Wasser.

**2-Acetamino-phenselenazin** $C_{14}H_{12}ON_2Se = C_6H_4<^{NH}_{Se}>C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenselenazin oder seinem Hydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Cornelius, *J. pr.* [2] **88**, 402). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 330°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte rosa, wird beim Erwärmen rot, beim Sieden zunächst braun, dann grün und auf Wasserzusatz blau, auf Alkalizusatz rot.

**Anhydro - [2 - (4-arsono-anilino)-phenazselenoniumhydroxyd]** $C_{18}H_{13}O_3N_2SeAs$, s. nebenstehende Formel, bezw. p-chinoide Form. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von Phenselenazin und arsanilsaurem Natrium mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (Karrer, *B.* **49**, 600). — Grüne Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in verd. Natronlauge ist violettrot.

**Anhydro - [2 - (2 - oxy - 5 - arsono - anilino)-phenazselenoniumhydroxyd]** $C_{18}H_{13}O_4N_2SeAs$, s. nebenstehende Formel, bezw. p-chinoide Form. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von Phenselenazin und dem Natriumsalz der 2-Amino-phenol-arsonsäure-(4) mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (Karrer, *B.* **49**, 602). — Dunkelgrünes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Löslich in Alkalien mit rotvioletter Farbe.

3. ***3-Amino-phenoxazin*** $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel I.

**5.7-Dinitro-3-acetamino-phenoxazin** $C_{14}H_{10}O_6N_4$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-4-acetamino-phenol mit dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) in Alkohol (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 295, 300). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in kaltem alkalihaltigem Alkohol ist violett. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit zunächst bräunlichroter, dann dunkelroter Farbe; Zusatz von Wasser erzeugt einen bräunlichgelben Niederschlag.

**1.5.7-Trinitro-3-acetamino-phenoxazin** $C_{14}H_9O_8N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-2-amino-4-acetamino-phenol mit dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium in Alkohol (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 295, 308). — Hellrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in kaltem alkalihaltigem Alkohol ist violett, die Lösung in konz. Schwefelsäure bräunlichorange.

4. ***4-Amino-phenoxazin*** $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenoxazin in Alkohol mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure (Kehrmann, Löwy, *B.* **44**, 3006). — Hydrochlorid. Blaßrosa Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; die Lösung färbt sich schnell violett. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

**„4-Amino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus den Salzen des 4-Amino-phenoxazins beim Behandeln mit kalter Eisenchlorid-Lösung (Kehrmann, Löwy, *B.* **44**, 3007; K., Boubis, *B.* **50**, 1665). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser und verd. Schwefelsäure: K., Havas, Grandmougin, *B.* **47**, 1885; des Perchlorats in mit wenig Schwefelsäure versetztem Alkohol und in konz.

Schwefelsäure: K., SANDOZ, *B.* 50, 1669, 1671. — Das Chlorid geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure unter Violettfärbung der Lösung in kernchloriertes „teilchinoides" Salz über (K., B.; K., S.; vgl. K., L.; K., H., G.). — Chlorid. Grünschwarze Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe; die Lösungen zersetzen sich schnell (K., L.). — Jodid. Dunkelgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (K., L.). — Perchlorat $[C_{12}H_9ON_2]ClO_4$ (über $H_2SO_4$ getrocknet). Schwarzgrüne Krystalle. Verpufft beim Erhitzen (K., B.). Schwer löslich in Wasser mit bläulichgrüner Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (K., B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht orangegelb, in dicker Schicht blutrot und wird beim Verdünnen mit Eis grün (K., B.; K., S.). — Nitrat. Schwarzgrüne Nadeln (K., L.). — Chloroplatinat $2[C_{12}H_9ON_2]Cl+PtCl_4$ (bei 100°). Fast schwarze, blauglänzende Krystalle. Löslich in kaltem Wasser mit grüner Farbe (K., L.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (K., B.; vgl. K., L.).

**4-Acetamino-phenoxazin** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{NH}_{O}{>}C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 4-Amino-phenoxazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinkstaub (KEHRMANN, LÖWY, *B.* 44, 3007). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 197° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung das entsprechende 4-Acetamino-phenazoxoniumsalz, das schnell durch weitere Oxydation in ein Gemisch von 4-Acetamino-phenoxazon-(2) und 5-Acetamino-phenoxazon-(2) übergeht.

**4-Amino-phenthiazin** $C_{12}H_{10}N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 4-Amino-phenoxazin, S. 405 (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* 46, 2813). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verd. Salzsäure.

NH₂ / NH / S

**„4-Amino-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{12}H_{10}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus den Salzen des 4-Amino-phenthiazins durch Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* 46, 2813; K., SANDOZ, *B.* 50, 1675). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1883; des Perchlorats in mit wenig Schwefelsäure versetztem Alkohol und in konz. Schwefelsäure: K., SA. — Das Chlorid wird beim Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Grünlichfärbung der Lösung teilweise reduziert (K., SPEITEL, G., *B.* 47, 2977; K., SA.). — Chlorid. Die Lösung in Wasser ist grün (K., H., G.). — Perchlorat $[C_{12}H_9N_2S]ClO_4$ (über $H_2SO_4$ getrocknet). Moosgrüne Nadeln. In trocknem Zustand explosiv (K., SA.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind gelblichgrün. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelblichblutroter Farbe. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Chloroplatinat $2[C_{12}H_9N_2S]Cl+PtCl_4$ (bei 100°). Graugrün, krystallinisch (K., N.).

NH₂ / N / S / OH

**4-Acetamino-phenthiazin** $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_4{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Amino-phenthiazin (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* 46, 2814). — Prismen. F: 174°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung das entsprechende 4-Acetamino-phenazthioniumsalz, das schnell durch weitere Oxydation in (nicht näher beschriebenes) 4 (oder 5)-Acetamino-phenthiazon-(2) (oder ein Gemisch beider Verbindungen) [roter krystallinischer Niederschlag; F: 218°] übergeht.

## 2. 3-Amino-2-methyl-phenoxazin $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

NH / NH₂ / CH₃ / O

**5.7 (oder 6.8) - Dinitro - 3 - benzamino - 2 - methyl - phenthiazin** $C_{20}H_{14}O_5N_4S = (O_2N)_2C_6H_2{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit alkoh. Natronlauge (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 928, 931). — Schwarzviolette Prismen (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leichter in Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure 5.7 (oder 6.8)-Diamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin.

**10 - Benzoyl - 5.7 (oder 6.8) - dinitro - 3 - benzamino - 2 - methyl - phenthiazin** $C_{27}H_{18}O_6N_4S = (O_2N)_2C_6H_2{<}^{N(CO\cdot C_6H_5)}_{S}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINBERG, *B.* 44, 3011; K., RINGER, *B.* 46, 3014. — *B.* Durch Einw. von 1 Mol Pikrylchlorid auf 1 Mol der Natriumverbindung des 4.6-Bis-benzamino-3-mercapto-

toluols in warmem Alkohol und Behandeln der entstandenen Verbindung $C_{27}H_{19}O_8N_5S$ [1]) mit alkoh. Natronlauge in der Kälte (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* **43**, 928, 930). — Bräunlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 241° (Zers.) (MI., B., MÖ.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (MI., B., MÖ.).

3. **3-Amino-2.7-dimethyl-phenoxazin** $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

**3-p-Toluidino-2.7-dimethyl-phenoxazin (?)** $C_{21}H_{20}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{O}>C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$(?). *B.* Beim Behandeln von 5-p-Toluidino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-p-tolylimid-(1) mit konz. Schwefelsäure (BÖRNSTEIN, *B.* **43**, 2381, 2382). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 173°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung ist gelb. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Zink oder Zinn in saurer alkoholischer Lösung unter Bildung von p-Toluidin. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat in Benzol eine Verbindung $C_{28}H_{25}O_2N_3$ [Nadeln; F: 188° (Zers.)]. — $C_{21}H_{20}ON_2+HCl$. Rote, grünglänzende Krystalle. — $C_{21}H_{20}ON_2+H_2SO_4$. Rote Krystalle (aus Alkohol). — $2C_{21}H_{20}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbrote Blättchen (aus 96%igem Alkohol + Aceton). — Pikrat $C_{21}H_{20}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Prismen (aus 96%igem Alkohol), rote Nadeln (aus Toluol). F: 227°. Fast unlöslich in kaltem Toluol.

## 7. Monoamine $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. **5-Amino-2-phenyl-benzoxazol** $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

**5-Benzamino-2-phenyl-benzoxazol (?)** $C_{20}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{N}_{O}>C\cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von 2.4-Dinitro-selenophenol (Ergw. Bd. VI, S. 165) mit $Na_2S_2O_4$ und nachfolgenden Schütteln mit Benzoylchlorid (FROMM, MARTIN, *A.* **401**, 182). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 236°. Schwer löslich.

2. **6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzoxazol** $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol, „Dehydro-thio-p-toluidin"** $C_{14}H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 376)*. Liefert beim Erhitzen seines sauren Sulfats im Vakuum auf 235—250° 6-Methyl-2-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4390); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit der durch Erhitzen von Dehydro-thio-p-toluidin mit Schwefel erhältlichen „Primulinbase" (Bis-dehydro-thio-p-toluidin) *(vgl. Hptw. Bd. XXVII, S. 376)* (BAYER & Co., D.R.P. 281048; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 141; vgl. HUBER, *Helv.* **15** [1932], 1372). Gibt beim Behandeln mit Schwefelsesquioxyd-Lösung und Eintragen des Reaktionsprodukts in Chlorkalk-Lösung einen gelben Schwefelfarbstoff (RASSOW, D. R. P. 254638; *C.* **1911** I, 1771; *Frdl.* **10**, 292).

**6-Methyl-2-[4-(2-carboxy-benzamino)-phenyl]-benzthiazol** $C_{22}H_{16}O_3N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dehydro-thio-p-toluidin mit Phthalsäureanhydrid in Chlorbenzol oder Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 277395; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 143). — Farblos. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler oder alkalischer Lösung bei 60° 2-[4-(2-Carboxy-benzamino)-phenyl]-benzthiazol-carbonsäure-(6) (Syst. No. 4385). Beim Erwärmen mit konz. Säure bildet sich (nicht näher beschriebenes) 6-Methyl-2-[4-phthalimido-phenyl]-benzthiazol. Gibt beim Kochen mit Natronlauge Dehydro-thio-p-toluidin.

---

[1]) Diese im Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 226 als 2′.4′.6′-Trinitro-4.6-bis-benzamino-3-methyl-diphenylsulfid beschriebene Verbindung könnte aus Analogiegründen (vgl. KEHRMANN, RINGER, *B.* **46**, 3014) auch als 6-Benzamino-4-[pikryl-benzoyl-amino]-3-mercapto-toluol $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)[(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)]C_6H_2(CH_3)\cdot SH$ aufgefaßt werden.

## 8. Monoamine $C_nH_{2n-18}ON_2$.

### 1. Amine $C_{15}H_{12}ON_2$.

1. ***5-Phenyl-2-[2-amino-phenyl]-oxazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N\\ C_6H_5\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot O\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{array}$.

*B.* Beim Erhitzen von 5-Phenyl-2-[2-nitro-phenyl]-oxazol mit Zinn und konz. Salzsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1310). — Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure oder mit Isoamylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Äther 1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzoldiazoniumchlorid-(2) (Syst. No. 4394).

2. ***5-Phenyl-2-[4-amino-phenyl]-oxazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{c}HC\text{——}N\\ C_6H_5\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot O\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{array}$.

*B.* Beim Behandeln von 5-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol mit Zinn und Salzsäure bei 100° (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1313). — Krystallmasse (aus Äther). F: 188—189°. Die Lösungen fluorescieren intensiv blau. — Liefert beim Diazotieren in verd. Salzsäure 1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzoldiazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 4394).

### 2. 2-Amino-4-phenyl-5-benzyl-oxazol $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot O\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot NH_2\end{array}$.

**2-p-Toluidino-4-phenyl-5-benzyl-thiazol** $C_{23}H_{20}N_2S$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot S\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$ ist desmotrop mit 4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid, S. 296.

**2-[Benzyl-p-toluidino]-4-phenyl-5-benzyl-thiazol** $C_{30}H_{26}N_2S$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot S\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* In geringer Menge neben 4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid bei 8-stdg. Erhitzen von 4-Phenyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid mit Benzylchlorid auf 175° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 46). — Nadeln (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 125°. — Wird beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 250° nicht angegriffen.

**2-[Acetyl-p-toluidino]-4-phenyl-5-benzyl-thiazol** $C_{25}H_{22}ON_2S$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot S\cdot\overset{\parallel}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-5-benzyl-thiazolon-(2)-p-tolylimid und Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 48). — Nadeln (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 144°.

## 9. Monoamine $C_nH_{2n-20}ON_2$.

### Amine $C_{16}H_{12}ON_2$.

1. ***7-Amino-1.2-benzo-phenoxazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I.

**N-Phenyl-1.2-benzo-phenoxazim-(7)** $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel II, und Salze des „7-Anilino-1.2-benzo-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{22}H_{16}O_2N_2$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 1.2-Benzo-phenoxazin mit Anilinhydrochlorid und konz. Eisenchlorid-Lösung in Alkohol (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELITCH, *Helv.* **2**, 661). — Orangefarbene Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit violettroter Farbe. Löslich in heißen verdünnten Säuren mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Chlorid. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroplatinat $2[C_{22}H_{15}ON_2]Cl + PtCl_4$. Violette Flocken.

I. (NH, O, $\cdot NH_2$)  II. (N, O, $:N\cdot C_6H_5$)  III. [N, O, $\cdot NH\cdot C_6H_5$] OH

2. ***2-Amino-3.4-benzo-phenoxazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I.

**3.4-Benzo-phenoxazim-(2)** $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel II, und Salze des „2-Amino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel III *(S. 382)*. Die äther. Lösung des 3.4-Benzo-phenoxazims-(2) ist citronengelb; Absorptionsspektrum dieser Lösung: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 924. — Chlorid. Absorptionsspektrum in salzsäurehaltigem Alkohol und in konz. Schwefelsäure: K., S.

**N-Phenyl-3.4-benzo-phenoxazim-(2)** $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel IV, und Salze des „2-Anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{22}H_{16}O_2N_2$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Benzo-phenoxazin mit Anilinhydrochlorid und konz. Eisenchlorid-Lösung in Alkohol (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELITCH, *Helv.* 2, 659). Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit salzsaurem 2-Amino-phenol in Alkohol am Rückflußkühler (G., L.-S.). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: ca. 215°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbroter Farbe, in heißen verdünnten Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grünstichig violetter Farbe. — Chlorid. Rote, grünglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in angesäuertem Alkohol, unlöslich in Äther. Verliert den Chlorwasserstoff beim Trocknen. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Chloroplatinat $2[C_{22}H_{15}ON_2]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelbraune Krystalle.

3. ***7-Amino-3.4-benzo-phenoxazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel VI.

**3.4-Benzo-phenoxazim-(7)** $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel VII, und Salze des „7-Amino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel VIII *(S. 383)*. Die äther. Lösung des 3.4-Benzo-phenoxazims-(7) ist orangegelb; Absorptionsspektrum dieser Lösung: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 924. Absorptionsspektrum des Chlorids in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol und des Perchlorats in konzentrierter und in rauchender Schwefelsäure: K., S. Die Lösung des Perchlorats in konz. Schwefelsäure ist grünblau, die in rauchender Schwefelsäure blauviolett.

**„7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenazoxonium-hydroxyd", Base des Meldolablaus** $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 383)*. Absorptionsspektrum des Chlorids (Meldolablau, Neublau R) in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol und des Perchlorats in konz. Schwefelsäure: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 927. — Das Chlorid liefert beim Sättigen der mit Natriumdisulfit versetzten alkoholischen Lösung mit Schwefeldioxyd Leukomeldolablausulfonsäure (Syst. No. 4390) (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3173, 3176). — Perchlorat. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (K., S.).

# B. Diamine.

## 1. Diamine $C_nH_{2n-11}ON_3$.

**Diamin** $C_{10}H_9ON_3$, Formel IX.

**Sultam der 5.7.8-Triamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2.4-Diamino-naphthsultam** $C_{10}H_9O_2N_3S$, Formel X *(S. 388)*. Gelbe Nadeln. Löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung mit gelbroter Farbe; die Lösungen färben sich an der Luft dunkel

(ZINCKE, *A*. **416**, 77). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid Aminonaphthsultamchinonimid (Syst. No. 4384). Einw. von Chlor in Eisessig: Z. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht N-Acetyl-2.4-bis-acetamino-naphthsultam. — $C_{10}H_9O_2N_3S + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen färbt sich die Lösung rötlichbraun. — $C_{10}H_9O_2N_3S + 2HCl$. Blaßgelbe Nadeln, die sich an der Luft rötlich färben.

**2.4-Bis-acetamino-naphthsultam** $C_{14}H_{13}O_4N_3S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_{10}H_4\langle{}^{NH}_{SO_2}$. *B.* Aus N-Acetyl-2.4-bis-acetamino-naphthsultam beim Schütteln mit verd. Alkalilauge (ZINCKE, *A*. **416**, 66, 78). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Eisessig. Löslich in Alkalilauge mit intensiv gelber Farbe.

**N-Acetyl-2.4-bis-acetamino-naphthsultam** $C_{16}H_{15}O_5N_3S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_{10}H_4\langle{}^{N \cdot CO \cdot CH_3}_{SO_2}$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Diamino-naphthsultam mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A*. **416**, 66, 77). — Farblose Nadeln (aus Essigsäureanhydrid oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 270°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Essigsäureanhydrid, leichter in Nitrobenzol. — Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe unter Bildung von 2.4-Bis-acetamino-naphthsultam.

## 2. Diamine $C_nH_{2n-13}ON_3$.

### 1. Diamine $C_{12}H_{11}ON_3$.

1. ***2.4-Diamino-phenoxazin*** $C_{12}H_{11}ON_3$, Formel I.

I. [Strukturformel: NH, O, $NH_2$, $\cdot NH_2$] II. [Strukturformel: N, O, $NH_2$, $\cdot NH_2$] OH

**„2.4-Diamino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{12}H_{11}O_2N_3$, Formel II (*S. 388*). — Chlorid. Absorptionsspektrum in Wasser und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B*. **47**, 1885, 1893. Löst sich in Wasser und verd. Schwefelsäure mit grünlichorangegelber, in 50%iger Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

**4-Acetamino-phenoxazim-(2)** $C_{14}H_{11}O_2N_3$, Formel III, und Salze des „2-Amino-4-acetamino-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{14}H_{13}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Einw.

III. [Strukturformel: N, O, $NH \cdot CO \cdot CH_3$, :NH] IV. [Strukturformel: N, O, $NH \cdot CO \cdot CH_3$, $\cdot NH_2$] OH

von Essigsäureanhydrid auf 2.4-Diamino-phenazoxoniumchlorid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, LÖWY, *B*. **44**, 3010). — Citronengelbe Nadeln. F: 185—190° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen der alkoh. Lösung. — Chlorid $[C_{14}H_{12}O_2N_3]Cl + H_2O$ (bei 110°). Dunkelrote, grünglänzende Prismen (aus natriumchloridhaltigem Wasser). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Schwarzrote Krystalle. — Chloroplatinat $2[C_{14}H_{12}O_2N_3]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Braunrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

**2.4-Diamino-phenthiazin** $C_{12}H_{11}N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 389*). Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RINGER, *B*. **46**, 3014. — Zinnchlorid-Doppelsalz $4C_{12}H_{11}N_3S + 8HCl + SnCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, *B*. **45**, 136).

[Strukturformel: NH, S, $NH_2$, $\cdot NH_2$]

**„2.4-Diamino-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{12}H_{11}ON_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 389*). *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln einer alkoholisch-salzsauren Lösung des Zinnchlorid-Doppelsalzes des 2.4-Diamino-phenthiazins mit verd. Eisenchlorid-Lösung (MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, *B*. **45**, 136; vgl. KEHRMANN, RINGER, *B*. **46**, 3017). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in kalten Alkohol und Aussalzen der angesäuerten wäßrigen Lösung des entstandenen Niederschlags mit Natriumnitrat das Nitrat $[C_{12}H_8ON_3S]NO_3$ (s. u.) (KEHR., STEINBERG, *B*. **44**, 3015). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Chlorid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid bei Zimmertemperatur bildet sich das Zinkchlorid-Doppelsalz des 2-Amino-4-acetamino-phenazthioniumhydroxyds (KEHR., ST.). — Chlorid.

[Strukturformel: N, S, $NH_2$, $\cdot NH_2$] OH

Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHR., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1883, 1890. Löst sich in Wasser und verd. Schwefelsäure mit gelbgrüner, in 30—90% iger Schwefelsäure mit blaugrüner, in Schwefelsäuremonohydrat mit grünlichgelber Farbe; im durchfallenden Licht erscheinen alle Lösungen rot (KEHR., H., G.). — Eisenchlorid-Doppelsalz $[C_{12}H_{10}N_3S]Cl + FeCl_3 + H_2O$. Grünlichschwarze Krystalle (aus Salzsäure). Wird bei 110° wasserfrei (M., B., KÖH.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und verd. Salzsäure. — Carbonat. Dunkelbrauner Niederschlag (M., B., KÖH.).

Salze $[C_{12}H_6ON_5S]Ac$, vielleicht nebenstehender Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in kalten Alkohol und Aussalzen der angesäuerten wäßrigen Lösung des entstandenen Niederschlags mit Natriumnitrat (KEHRMANN, STEINBERG, *B.* **44**, 3015). — Das Nitrat liefert beim Kochen mit sehr verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{12}H_7ON_3S$ (braunroter Niederschlag). — Nitrat. Braungelbe Nadeln. Explosiv. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser mit orangegelber Farbe. — Chloroplatinat $2[C_{12}H_6ON_5S]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangefarbenes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

N═N, N, SO, ·N₂·Ac

**4-Acetamino-phenthiazim-(2)** $C_{14}H_{11}ON_3S$, Formel I, und Salze des „2-Amino-4-acetamino-phenazthioniumhydroxyds" $C_{14}H_{13}O_2N_3S$, Formel II. *B.* Bei der

I. NH·CO·CH₃, N, S, :NH — II. [NH·CO·CH₃, N, S, ·NH₂] OH

Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, STEINBERG, *B.* **44**, 3014). — Ziegelrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit orangeroter Farbe. Zersetzt sich beim Kochen der alkoh. Lösung. — Chlorid. Violettglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; die Lösungen sind in dünner Schicht bei durchfallendem Licht schmutziggrün, in dicker Schicht ist die wäßr. Lösung purpurrot, die alkoh. Lösung violett. — Nitrat. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser. — Chloroaurat $[C_{14}H_{12}ON_3S]Cl + AuCl_3$ (bei 110°). Braun, krystallinisch. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2[C_{14}H_{12}ON_3S]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Grünschwarz, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.

**4-Amino-phenselenazim-(2)** $C_{12}H_9N_3Se$, Formel III, und Salze des „2.4-Diamino-phenazselenoniumhydroxyds" $C_{12}H_{11}ON_3Se$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von

III. NH₂, N, Se, :NH — IV. [NH₂, N, Se, ·NH₂] OH

2.4-Dinitro-phenselenazin mit Zinnchlorür und Salzsäure bei ca. 30° und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid (BAUER, *B.* **47**, 1875, 1879; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 261969; *C.* **1913** II, 465; *Frdl.* **11**, 1124). — Rote Flocken. Löslich in Äther mit gelber bis orangeroter Farbe (B.; H. F.). — Chlorid $[C_{12}H_{10}N_3Se]Cl + 3H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Wasser + verd. Salzsäure). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei, nimmt aber an der Luft wieder 1 Mol $H_2O$ auf (B.). Löslich in Wasser mit braungrüner Farbe (B.; H. F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun (im durchfallenden Licht rot) und wird auf Zusatz von wenig Wasser grün, auf weiteren Wasserzusatz schmutzigbraun (B.). Färbt tannierte Baumwolle braunolive (B.). Physiologische Wirkung: B.

2. ***2.7-Diamino-phenoxazin*** $C_{12}H_{11}ON_3$, Formel V.

**„2.7-Diamino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{12}H_{11}O_2N_3$, Formel VI (*S. 389*). — Chlorid. Absorptionsspektrum in Alkohol: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1680, 1682; in Wasser

V. H₂N·, NH, O, ·NH₂ — VI. [H₂N·, N, O, ·NH₂] OH

und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1885, 1894. Die alkoh. Lösung ist blauviolett und fluoresciert rot (K., S.). Löst sich in Wasser und verd. Schwefelsäure mit violetter Farbe und roter Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit schmutzigblaugrüner, in Schwefelsäuremonohydrat mit dunkelkirschroter Farbe (K., H., G.).

**„2.7 - Bis - dimethylamino - phenazoxonium - hydroxyd"** $C_{16}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 390)*. Absorptionsspektrum der Salze in Alkohol, Wasser und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1681, 1682; K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1885, 1894. Das Chlorid löst sich in Wasser und verd. Schwefelsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit schmutzigolivgrüner, in Schwefelsäuremonohydrat mit dunkelkirschroter Farbe (K., H., G.).

**„2.7 - Bis - diäthylamino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{20}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 390)*. — Zinkchlorid-Doppelsalz. *B.* Beim Erwärmen von 3-Diäthylamino-phenol mit salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenetol in Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 300253; *C.* **1917** II, 579; *Frdl.* **13**, 360; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). Metallischgrüne Krystalle. Färbt tannierte Baumwolle blau (B. & Co.).

**„2 - Amino - 7-anilino-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-phenazoxoniumsalzen mit Anilin in alkoh. Lösung (KEHRMANN, GRESLY, *B.* **42**, 348, 349). Bei der Kondensation von 3-Amino-phenol mit 4-Nitroso-diphenylamin (K., SANDOZ, *B.* **50**, 1680). — Chlorid. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., S. Die alkoh. Lösung ist blau (K., S.).

**„2-Dimethylamino-7-anilino-phenazoxonium-hydroxyd"** $C_{20}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 3-Dimethylamino-phenol mit 4-Nitroso-diphenylamin (CASSELLA & Co., zit. bei KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 876). — Chlorid. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., SANDOZ, *B.* **50**, 1681. Die alkoh. Lösung ist grünlichblau (K., S.).

**„2.7 - Dianilino - phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 390)*. — Chlorid. Absorptionsspektrum in mit etwas Eisessig versetztem Alkohol: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **50**, 1681. Die Lösung in eisessighaltigem Alkohol ist grünlichblau.

**Anhydro - [2 - dimethylamino - 7 - (x-sulfo-anilino) - phenazoxoniumhydroxyd]** $C_{20}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Dimethylamino-7-anilino-phenazoxoniumchlorid beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Fällen der Lösung mit Eis (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 876, 881). — Bläulichgrüne, messingglänzende Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Ist bei 180° noch nicht wasserfrei. Sehr schwer löslich in heißem Wasser mit grünblauer Farbe. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge unter Bildung von Salzen violett. Färbt tannierte Baumwolle hellgrünlichblau.

**2.7 - Diamino - phenthiazin, Leukothionin, „Diamino-thiodiphenylamin", „Lauthsches Weiß"** $C_{12}H_{11}N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 390)*. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenthiazin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2817).

**„2.7-Diamino-phenazthioniumhydroxyd", Thionin, Base des Lauthschen Violetts** $C_{12}H_{11}ON_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 391)*. — Chlorid, Lauthsches Violett. Absorptionsspektrum in Wasser: ECKERT, PUMMERER, *Ph. Ch.* **87**, 613; P., E., GASSNER, *B.* **47**, 1495; KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2136; **47**, 1883; in Alkohol: K., *B.* **49**, 1018; in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., H., GR., *B.* **47**, 1883. Die Lösungen in Wasser und in verd. Schwefelsäure sind violett und fluorescieren rot; die Lösung in 35—50%iger Schwefelsäure ist grün, die in stärkerer Schwefelsäure gelblichgrün (K., H., GR., *B.* **47**, 1883; vgl. a. K., ZYBS, *B.* **52**, 138). Physiologische Wirkung: GARFOUNKEL, GAUTRELET, *C. r.* **157**, 1465, 1466.

**10 - Methyl - 2.7 - diamino - phenthiazin, 10 - Methyl - leukothionin** $C_{13}H_{13}N_3S$ = $H_2N\cdot C_6H_3<{N(CH_3) \atop S}>C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 392)*. *B.* {Das salzsaure Salz entsteht aus 10-Methyl-2.7-dinitro-phenthiazin-9-oxyd .... (BERNTHSEN, *A.* **230**, 130)}; vgl. a. KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 137).

**„2.7-Diamino-phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylat-(10)"** $C_{13}H_{15}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Diperchlorat entsteht beim Behandeln von 10-Methyl-2.7-diamino-phenthiazin-bis-hydrochlorid mit Perchlorsäure und Eisenchlorid in kalter wäßriger Lösung (KEHRMANN, ZYBS, *B.* **52**, 137). — Diperchlorat $[C_{13}H_{13}N_3S\cdot ClO_4]ClO_4$. Violettstichig kupferglänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser mit grünstichig blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz blau. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Gibt in wäßr. Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat einen schwarzen Niederschlag. — Chloroplatinat $[C_{13}H_{13}N_3S\cdot Cl]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Kupferglänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser.

**„2-Amino-7-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd", N.N-Dimethyl-thionin** $C_{14}H_{15}ON_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 392)*. *B.* Das Zinkchlorid-Doppelsalz bildet sich aus dem im *Hptw. Bd. XIII, S. 561* beschriebenen Dimethylindaminthiosulfonat oder aus dem isomeren (nicht näher beschriebenen) durch gemeinsame Oxydation von S-[2.5-Diamino-phenyl]-thioschwefelsäure und salzsaurem Dimethylanilin mit Kaliumdichromat-Lösung entstehenden Dimethylindaminthiosulfonat $(CH_3)_2\overset{+}{N}:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH_2)^4(S\cdot SO_2\cdot \overline{O})^2$ beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Lösung auf 100° (FORMÁNEK, *Ztschr. f. Farben- u. Textil-Ind.* **3**, 411; *C.* **1905** I, 104). — Chlorid. Lichtabsorption in Wasser: F.; vgl. a. KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2136; in Äthylalkohol und Amylalkohol: F. Die Lösungen sind grünlichblau und fluorescieren rot (F.).

**2.7-Bis-dimethylamino-phenthiazin, N².N².N⁷.N⁷-Tetramethyl-leukothionin, Leukomethylenblau** $C_{16}H_{19}N_3S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 393)*. *B.* Aus Methylenblau beim Behandeln mit Natriumsulfit-Lösung (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3172, 3175) oder beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol (L., W., *B.* **43**, 198, 201). — Ist in trocknem Zustand und in säurefreier Atmosphäre beständig (L., W.). Wird in stark alkalischer Lösung von Oxydationsmitteln nicht angegriffen (L., W.). — Perchlorat. Leicht löslich in Wasser (K. A. HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2627). — Natriumsalz. Blaßgelbe Krystalle. Schwer löslich in Alkohol unter teilweiser Hydrolyse mit orangeroter Farbe (L., W.).

**„2.7-Bis-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd", N.N.N'.N'-Tetramethyl-thionin, Base des Methylenblaus** $C_{16}H_{19}ON_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 393)*. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Phenazthioniumperbromid mit überschüssigem Dimethylamin in Alkohol (KEHRMANN, *B.* **49**, 54, 2832). — Zur technischen *Darstellung* des Zinkchlorid-Doppelsalzes aus Tetramethylindaminthiosulfonat vgl. MILLER, *C.* **1919** II, 63. — Über das Ausbleichen von Methylenblau vgl. LASAREW, *Ph. Ch.* **78**, 661; **79**, 638; GEBHARD, *J. pr.* [2] **84**, 624; *Ph. Ch.* **79**, 639. Geschwindigkeit des Ausbleichens in Gegenwart verschiedener Sensibilisatoren: KÜMMELL, *C.* **1910** II, 1184. Methylenblau (Chlorid) liefert bei schwachem Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol Leukomethylenblau (LANDAUER, WEIL, *B.* **43**, 198, 201). Über Methylenblau als Wasserstoffacceptor bei enzymatischen und katalytischen Dehydrierungen vgl. SCHARDINGER, *C.* **1903** I, 96; *Ch. Z.* **28**, 704; BREDIG, SOMMER, *Ph. Ch.* 70, 34; WIELAND, *B.* **45**, 2609; **46**, 3327; PALLADIN, LOWTSCHINOWSKAJA, *Bio. Z.* **65**, 134, 137. Reduktion von Methylenblau bei Gegenwart von Alkali durch Glycin und Kreatin: LOEWE, *C.* **1919** IV, 1090; HASSE, *Bio. Z.* **98**, 160, 176; durch Adrenalin: LOEW, *Bio. Z.* **85**, 298. — Bei längerem Aufbewahren einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßrigen Lösung von Methylenblau (Chlorid) entsteht unter Entfärbung der Lösung eine Verbindung $C_{32}H_{36}O_3N_6S_5$ (s. u.) (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3172, 3174). Natriumdisulfit entfärbt die wäßr. Lösung unter Abscheidung eines mattblauen Niederschlags, der beim Erwärmen in Leukomethylenblau-sulfonsäure (Syst. No. 4390) übergeht (WEIL, DÜRR., LAN.). Bei längerem Stehenlassen mit Natriumsulfit-Lösung bildet sich ein bronzeglänzender krystallinischer Niederschlag, der beim Erwärmen Leukomethylenblau gibt (WEIL, DÜRR., LAN.). Methylenblau liefert bei der Einw. von Jodmonochlorid ein Jodmethylenblau [1]), dessen Lösungsfarbe in Alkohol grün, in verd. Salzsäure blau, in konz. Schwefelsäure olivgrün ist und das beim Erhitzen sehr viel Jod abgibt (G. COHN, *P. C. H.* **53**, 33). Zur Einw. von

[1]) Ist nach G. COHN, *P. C. H.* **53**, 33 vielleicht mit der im *Hptw. Bd. XXVII, S. 399* aufgeführten Verbindung identisch.

Alkalilauge auf Methylenblau vgl. KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2137; DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1342.

Giftwirkung von Methylenblau auf Mikroorganismen im Licht: METZNER, *Bio. Z.* **101**, 40. Giftwirkung in Verbindung mit Natriumcarbonat auf Kaulquappen: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 497; in Verbindung mit Eisen- und Kupfer-Salzen auf Meerschweinchen: SELLEI, *Bio. Z.* **49**, 468, 471. Zur physiologischen Wirkung vgl. GARFOUNKEL, GAUTRELET, *C. r.* **157**, 1465. — Verwendung in der Therapie als „Argochrom" (aus Methylenblau-Nitrat und Silbernitrat hergestelltes, silberhaltiges Präparat): EDELMANN, v. MÜLLER-DEHAM, *Dtsch. med. Wchschr.* **39**, 2292; **43**, 715; *P.C.H.* **58**, 47; *C.* **1917** I, 599; **1917** II, 126. — Über Fällungsreaktionen von Methylenblau mit verschiedenen anorganischen Säuren vgl. MONNIER, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **42**, 210; *C.* **1917** I, 816; **1917** II, 132. Verwendung zum Nachweis und zur Bestimmung von Perchloraten im Chilesalpeter: MON. Verwendung als Indicator bei der Titration von Chinonen und von Ferrisalzen mit Titantrichlorid: KNECHT, HIBBERT, *B.* **43**, 3456; bei jodometrischen Titrationen: SINNATT, *C.* **1910** II, 910.

Salze $[C_{16}H_{18}N_3S]Ac$. — Chlorid. Adsorption aus wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung an Fullererde: SEIDELL, *Am. Soc.* **40**, 315, 327; aus wäßr. Lösung an Asbest und Sand: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 782; an Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *Koll. Beih.* **6**, 299; *C.* **1915** I, 778; an Kaolin und Blutkohle: MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **97**, 61, 70. Einfluß der Temperatur auf die Adsorption an Kohle: PELET-JOLIVET, SIEGRIST, *C.* **1911** I, 527. Adsorption an Quecksilbersulfid-Sol: FREUNDLICH, SCHUCHT, *Ph. Ch.* **85**, 650; an Krystalle anorganischer Salze sowie an Harnsäure und Oxalsäure: MARC, *Ph. Ch.* **75**, 717, 722; **79**, 77; an Pararot-Sol und an kolloidal gelöstes technisches Stearin: HALLER, *Koll. Z.* **22**, 117, 124, 126; *C.* **1918** II, 88, 89; an Filtrierpapier aus wäßr. Lösung: ALEXANDER, *Am. Soc.* **39**, 85; vgl. a. THOMAS, GARARD, *Am. Soc.* **40**, 105. Adsorption aus wäßr. Lösung an Lipoide in Chloroform: LOEWE, *Bio. Z.* **42**, 160. Löslichkeit in Wasser, Pyridin und wäßr. Pyridin bei 20—25°: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: REINDERS, *Koll. Z.* **13**, 99; *C.* **1913** II, 2180. Über Viscosität wäßriger und alkoholischer Lösungen vgl. FRANK, *Koll. Beih.* **4**, 225; *C.* **1913** I, 1746. Diffusion in Wasser: SKRAUP, *B.* **49**, 2153; VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293; in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 465, 482. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 497. Absorptionsspektrum in Wasser: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2136; **47**, 1884; in Alkohol: K., *B.* **49**, 1021; vgl. a. MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **23** I, 959; in Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft: MAZZ.; in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., HAV., GRA., *B.* **47**, 1884. Absorptionsspektrum von mit Methylenblau angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231. Lichtabsorption der Lösungen im Gemisch mit Azobenzol bezw. Methylorange: RUFF, *Ph. Ch.* **76**, 55. Kataphorese: VIGNON, *C. r.* **150**, 924; *Bl.* [4] **7**, 384. — Bromid. Nadeln mit grünem Metallglanz (K., *B.* **49**, 54). — Perchlorat. Krystallinisch. Schwer löslich in Alkohol (K., *B.* **49**, 54); 100 cm³ Wasser lösen bei 15° ca. 0,0007 g (K. A. HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2627).

Verbindung $C_{32}H_{36}O_8N_6S_5$. *B.* Bei längerem Aufbewahren einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßrigen Lösung von Methylenblau (Chlorid) (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3172, 3174). — Gelbe Krystalle mit 4,5 oder 5 $H_2O$ (aus schwefligsäurehaltigem Wasser). Wird bei 110° wasserfrei. Löslich in Säuren und Alkalien. — Ist an der Luft ziemlich beständig. Liefert bei der Oxydation mit Dichromat einen krystallisierenden, blauen Farbstoff. Gibt bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig ein hygroskopisches, grünliches Pulver.

**„2.7 - Bis - diäthylamino - phenazthioniumhydroxyd", N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thionin, Base des Äthylenblaus** $C_{20}H_{27}ON_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 396)*. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Phenazthioniumperbromid mit überschüssiger alkoholischer Diäthylamin-Lösung (KEHRMANN, *B.* **49**, 2834). — Die Lösung der Salze in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und wird bei Zusatz von Eis zunächst blaugrün, dann blau. — Perchlorat. Messingglänzende Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser mit grünlichblauer Farbe. — Chloroplatinat. Dunkelviolettes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

$\left[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3<{N \atop S}>C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2\right]OH$

**„2-Amino-7-anilino-phenazthioniumhydroxyd", N-Phenyl-thionin** $C_{18}H_{15}ON_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 396)*. Absorptionsspektrum des Nitrats in essigsäurehaltigem Alkohol: KEHRMANN, *B.* **49**, 1020.

$\left[H_2N\cdot C_6H_3<{N \atop S}>C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5\right]OH$

„**2.7-Dianilino-phenazthioniumhydroxyd**", **N.N′-Diphenyl-thionin** $C_{24}H_{19}ON_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 396*). Absorptionsspektrum des Chlorids in essigsäurehaltigem Alkohol: KEHRMANN, *B.* **49**, 1020.

$\left[C_6H_5\cdot NH\cdot C_{12}H_6NS\cdot NH\cdot C_6H_5\right]OH$

**7-Methylanilino-phenthiazim-(2)**, **N-Methyl-N-phenyl-thionin** $C_{19}H_{15}N_3S$, Formel I, und Salze des „2-Amino-7-methylanilino-phenazthioniumhydroxyds" $C_{19}H_{17}ON_3S$, Formel II. *B.* Das Chlorid bildet sich beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung

I. $HN:C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ II. $\left[H_2N\cdot C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\right]OH$

von 2-Amino-phenazthioniumchlorid mit Methylanilin an der Luft (KEHRMANN, *B.* **49**, 1018). — Löslich in Äther und Benzol mit fuchsinroter Farbe. — Chlorid. Bronzeglänzendes Krystallpulver (aus natriumchloridhaltigem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol mit grünlichblauer Farbe. Absorptionsspektrum in essigsäurehaltigem Alkohol: K. — Jodid. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — Chloroplatinat $2[C_{19}H_{16}N_3S]Cl+PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelblau, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.

„**2-Dimethylamino-7-methylanilino-phenazthioniumhydroxyd**", **N.N.N′-Trimethyl-N′-phenyl-thionin** $C_{21}H_{21}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 2-Methylanilino-phenazthioniumnitrat mit Dimethylamin in kaltem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung (KEHRMANN, *B.* **49**, 1015). — Absorptionsspektrum des Nitrats in Alkohol: K. — Die Salze werden durch Alkalilauge unter Bildung einer in Äther mit roter Farbe löslichen Base zersetzt. — Die Lösung der Salze in konz. Schwefelsäure ist olivgrün und wird auf Wasserzusatz zunächst blaugrün, dann blau. — Jodid. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — Nitrat. Grünglänzende Nadeln (aus salpetersäurehaltigem Wasser). — Chloroplatinat $2[C_{21}H_{20}N_3S]Cl+PtCl_4$ (bei 110°). Graublau, krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser.

$\left[(CH_3)_2N\cdot C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\right]OH$

**N-Phenyl-7-methylanilino-phenthiazim-(2)**, **N-Methyl-N.N′-diphenyl-thionin** $C_{25}H_{19}N_3S$, Formel III, und Salze des „2-Anilino-7-methylanilino-phenazthioniumhydroxyds" $C_{25}H_{21}ON_3S$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 2-Methylanilino-

III. $C_6H_5\cdot N:C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ IV. $\left[C_6H_5\cdot NH\cdot C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\right]OH$

phenazthioniumbromid in kaltem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung; man isoliert die Base durch Zusatz von Ammoniak zur alkoh. Lösung des Bromids (KEHRMANN, *B.* **49**, 1017). — Messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Wasserzusatz blau. — Bromid. Nadeln mit grünem Metallglanz (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem verdünntem Alkohol und in Eisessig. Die Lösungen sind grünlichblau. Absorptionsspektrum in essigsäurehaltigem Alkohol: K. — Jodid. Dunkelblauer Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Wasser.

„**2.7-Bis-methylanilino-phenazthioniumhydroxyd**", **N.N′-Dimethyl-N.N′-diphenyl-thionin** $C_{26}H_{23}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat bildet sich beim Behandeln von 2-Methylanilino-phenazthioniumnitrat mit Methylanilin in kaltem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung (KEHRMANN, *B.* **49**, 1016). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Alkohol: K. — Die Salze werden durch Alkalilauge zersetzt. — Die Lösung der Salze in konz. Schwefelsäure ist schmutzig-olivgrün und wird auf Wasserzusatz zunächst blaugrün, dann blau. — Jodid. Dunkelblauer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Zinkchlorid-Doppelsalz $[C_{26}H_{22}N_3S]Cl+ZnCl_2$ (bei 110°). Kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen sind dunkelblau. — Chloroplatinat $2[C_{26}H_{22}N_3S]Cl+PtCl_4$ (bei 110°). Blauviolettes Pulver. Unlöslich in Wasser.

$\left[(C_6H_5)(CH_3)N\cdot C_{12}H_6NS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\right]OH$

**10-Acetyl-2.7-bis-dimethylamino-phenthiazin**, **N².N².N⁷.N⁷-Tetramethyl-10-acetyl-leukothionin**, **Acetyl-leukomethylenblau** $C_{18}H_{21}ON_3S =$ $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}{N(CO\cdot CH_3) \atop S}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (*S. 397*). Krystalle (aus Alkohol). F: 178° bis 179° (LANDAUER, WEIL, *B.* **43**, 201).

**N-Acetyl-7-acetamino-phenthiazim-(2), N.N'-Diacetyl-thionin** $C_{16}H_{13}O_2N_3S$, Formel I, und Salze des „2.7-Bis-acetamino-phenazthioniumhydroxyds" $C_{16}H_{15}O_3N_3S$, Formel II *(S. 397)*. *B.* Beim Kochen von $N^3.N^7$-Diacetyl-leukothionin mit

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ [Ring N, S] $:N\cdot CO\cdot CH_3$ II. $[CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ [Ring N, S] $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]OH$

Bleidioxyd in Benzol (Pummerer, Gassner, *B.* **46**, 2318, 2326). — Rote Spieße. Zersetzt sich oberhalb 250° (P., G.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (P., G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in verd. Salzsäure und in Eisessig mit blauroter Farbe (P., G.). — Chlorid. Absorptionsspektrum in Wasser: Eckert, P., *Ph. Ch.* **87**, 613; P., E., G., *B.* **47**, 1495.

**2.7-Bis-acetamino-phenthiazin-[hydroxy-(4-methoxy-phenylat)]-(9)** $C_{23}H_{23}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht beim Erwärmen der Anhydroverbindung des 2.7-Dinitro-phenthiazin-[hydroxy-(4-methoxy-phenylats)]-(9) mit Zinnchlorür und etwas Zinn in alkoh. Salzsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Kehrmann, Lievermann, Frumkine, *B.* **51**, 478). — Die Salze liefern bei Einw. von Natronlauge eine intensiv gelbe Base, die sich in Wasser fast farblos löst und an der Luft Kohlendioxyd anzieht. — Dicarbonat $C_{23}H_{22}O_3N_3S\cdot CO_3H$. Farblose Krystalle. — Chloroplatinat $2C_{23}H_{22}O_3N_3S\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelblich, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

[Formel: $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ [Ring NH, S(HO)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)] $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$]

**10-Methyl-2.7-bis-acetamino-phenthiazin** $C_{17}H_{17}O_2N_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}^{N(CH_3)}_{S}{>}C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 10-Methyl-2.7-diamino-phenthiazin-bis-hydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Kehrmann, Zybs, *B.* **52**, 140). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 265°. — Gibt bei der Einw. von Brom oder Eisenchlorid in Eisessig smaragdgrüne Krystalle „merichinoider" Salze.

**10-Methyl-2.7-bis-acetamino-phenthiazin-9-oxyd** $C_{17}H_{17}O_3N_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}^{N(CH_3)}_{SO}{>}C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 10-Methyl-2.7-bis-acetamino-phenthiazin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bis zur Entfärbung (Kehrmann, Zybs, *B.* **52**, 140). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 270°, ohne zu schmelzen. Löslich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die auf Zusatz von wenig Eis in Grünlichblau, durch viel Wasser in Violettblau übergeht.

**1(?)-Nitro-2.7-bis-dimethylamino-phenthiazin, $N^2.N^2.N^7.N^7$-Tetramethyl-1(?)-nitro-leukothionin, Nitroleukomethylenblau** $C_{16}H_{18}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Nitromethylenblau (Methylengrün) mit Phenylhydrazin in Alkohol (Landauer, Weil, *B.* **43**, 200, 202). — Schwarzbraune Nadeln (aus Chloroform). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol. — Ist an säurefreier Luft beständig.

[Formel: $(CH_3)_2N\cdot$ [Ring NH, S] $\cdot N(CH_3)_2$, $NO_2(?)$]

**„1(?)-Nitro-2.7-bis-dimethylamino-phenazthioniumhydroxyd", N.N.N'.N'-Tetramethyl-1(?)-nitro-thionin, Base des Nitromethylenblaus, Base des Methylengrüns** $C_{16}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 399)*. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Methylengrün: Tschernorutzky, *Bio. Z.* **46**, 119. Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser und in 90%iger Schwefelsäure: Kehrmann, Havas, Grandmougin, *B.* **47**, 1884. — Methylengrün liefert beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung Nitroleukomethylenblau-sulfonsäure (S. 435) (Weil, Dürrschnabel, Landauer, *B.* **44**, 3173, 3176). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol bildet sich Nitroleukomethylenblau (L., W., *B.* **43**, 200, 202). — Physiologische Wirkung: Tsch. — Chlorid, Methylengrün. Löst sich in Wasser mit grüner, in 90%iger Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (K., H., G.).

[Formel: $[(CH_3)_2N\cdot$ [Ring N, S] $\cdot N(CH_3)_2$, $NO_2(?)]OH$]

**2.7-Diamino-phenselenazin** $C_{12}H_{11}N_3Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.7-Dinitro-phenselenazin-9-oxyd mit Zinnchlorür in verd. Salzsäure (Cornelius, *J. pr.* [2] **88**, 404). — $2C_{12}H_{11}N_3Se + 2HCl + SnCl_2 + H_2O$. Gelbbraune Nadeln.

[Formel: $H_2N\cdot$ [Ring NH, Se] $\cdot NH_2$]

**7-Amino-phenselenazim-(2), Selenonin** $C_{12}H_9N_3Se$, Formel I, und Salze des „2.7-Diamino-phenazselenoniumhydroxyds" $C_{12}H_{11}ON_3Se$, Formel II. *B.* Beim

I. $H_2N\cdot$ [N, Se] $:NH$  II. [$H_2N\cdot$ [N, Se] $\cdot NH_2$] OH

Behandeln der Salze des 2.7-Diamino-phenselenazins mit Eisenchlorid-Lösung (CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 405; KARRER, *B.* **49**, 598, 602). — Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Löslich in kaltem Alkohol mit rubinroter Farbe, die an der Luft in Blauviolett übergeht (C.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert (K.). — Die Salze färben Seide türkisblau (C.). — Chlorid. Grünglänzende Nadeln (aus verd. Salzsäure) (C.). Krystallisiert mit 2 $H_2O$ (K.). — Zinkchlorid-Doppelsalz $2[C_{12}H_{10}N_3Se]Cl + ZnCl_2$ (bei 100°). Rotbraune, bronzeglänzende Nadeln (C.). Löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün und wird bei Wasserzusatz blau, bei Alkalizusatz rot.

**„2.7-Bis-dimethylamino-phenazselenoniumhydroxyd", N.N.N'.N'-Tetramethyl-selenonin, Base des Selenmethylenblaus** $C_{16}H_{19}ON_3Se$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $[C_{16}H_{18}N_3Se]Br$ (bei 115°). *B.* Beim Behandeln von Phenazselenoniumperbromid (erhältlich aus Phenselenazin und Brom in Eisessig) mit alkoh. Dimethylamin-Lösung (KARRER, *B.* **51**, 191; vgl. a. K., *B.* **49**, 598, 603). Grünglänzende Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Wasser). Leicht löslich in warmem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit Säuren nicht verändert. Ist wie Methylenblau ein „Vitalfarbstoff".

[$(CH_3)_2N\cdot$ [N, Se] $\cdot N(CH_3)_2$] OH

## 2. Diamine $C_{13}H_{13}ON_3$.

1. ***2.7-Diamino-3-methyl-phenoxazin*** $C_{13}H_{13}ON_3$, Formel III.

**„7-Dimethylamino-2-diäthylamino-3-methyl-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{19}H_{25}O_2N_3$, Formel IV *(S. 401)*. — Chlorid, Capriblau GON. Diffusion in Wasser und in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 466, 467, 484.

III. $H_2N\cdot$ [NH, O] $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$  IV. [$(CH_3)_2N\cdot$ [N, O] $\cdot CH_3$, $\cdot N(C_2H_5)_2$] OH

2. ***Derivat des 2.7-Diamino-1(oder 3)-methyl-phenoxazins*** $C_{13}H_{13}ON_3$, Formel V oder VI.

V. $H_2N\cdot$ [NH, O] $\cdot NH_2$, $CH_3$  VI. $H_2N\cdot$ [NH, O] $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$

**„2-Amino-7-dimethylamino-1(oder 3)-methyl-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{15}H_{17}ON_3S$, Formel VII oder VIII *(S. 402)*. Diffusion des Chlorids (Toluidinblau) in Wasser

VII. [$(CH_3)_2N\cdot$ [N, S] $\cdot NH_2$, $CH_3$] OH  VIII. [$(CH_3)_2N\cdot$ [N, S] $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$] OH

und in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 458, 484. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Toluidinblau: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 497. Absorptionsspektrum von mit Toluidinblau angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231; POTAPENKO, Ж. **48**, 805. — Physiologische Wirkung: T. Verwendung für histologische Färbungen: MARTINOTTI, *C.* **1910** II, 1089.

## 3. Diamine $C_nH_{2n-15}ON_3$.

**5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzoxazol** $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 402)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KYM, *B.* **44**, 2931.

$H_2N\cdot$ [N, O] $C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

## 4. Diamine $C_nH_{2n-19}ON_3$.

**2.7-Diamino-3.4-benzo-phenoxazin** $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel I.

**7-Amino-3.4-benzo-phenoxazim-(2)** $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel II, und Salze des **„2.7-Diamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyds"** $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Formel III *(S. 403)*.

I. II. III.

Die äther. Lösung des 7-Amino-3.4-benzo-phenoxazims-(2) ist orangefarben; Absorptionsspektrum dieser Lösung: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 926. — Chlorid. Absorptionsspektrum in salzsäurehaltigem Alkohol, in rauchender und in konz. Schwefelsäure: K., S. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit dunkelroter, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

**„2-Amino-7-dimethylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{18}H_{17}O_2N_3$, Formel IV *(S. 404)*. — Chlorid. Diffusion in Wasser: SKRAUP, *B.* 49, 2143, 2153. Verwendung zur „Vitalfärbung": SK.

IV. V.

**„2-Amino-7-diäthylamino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd"**, Base des Nilblaus A $C_{20}H_{21}O_2N_3$, Formel V *(S. 404)*. Diffusion des Sulfats in Wasser und in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 466. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Nilblau: TRAUBE, *Bio. Z.* 42, 497. Einfluß von Neutralsalzen auf die Farbe alkal. Lösungen: MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* 23, 63; BERCZELLER, *Bio. Z.* 84, 171. — Physiologische Wirkung: T.

**„7-Dimethylamino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumhydroxyd"** $C_{24}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 405)*. Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130° und Fällen der Lösung mit Eis die Verbindung $C_{24}H_{19}O_4N_3S$ (s. u.), 7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2) (S. 421) und Sulfanilsäure (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* 50, 876, 881).

Verbindung $C_{24}H_{19}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Dimethylamino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130° und Fällen der Lösung mit Eis (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* 50, 876, 881). — Krystalle von grünem Metallglanz mit 1 $H_2O$ (aus 70%iger Essigsäure). Ist bei 175° noch nicht wasserfrei. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in heißer verdünnter Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit rotvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle schwach blaugrün an.

## 5. Diamine $C_nH_{2n-25}ON_3$.

**3.7-Diamino-1.2;5.6-dibenzo-phenoxazin** $C_{20}H_{15}ON_3$, Formel VI.

**7-Amino-3-acetamino-1.2;5.6-dibenzo-phenazoxoniumhydroxyd (?)** $C_{22}H_{17}O_3N_3$, Formel VII. — Chlorid $[C_{22}H_{16}O_2N_3]Cl$ (bei 120°). *B.* Beim Kochen von salzsaurem 2-Amino-4-acetamino-1-oxy-naphthalin mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in Methanol (KEHRMANN, KISSINE, *B.* 47, 3097, 3099). Blauviolette Nadeln. Schwer löslich in Wasser unter

VI. VII.

teilweiser Hydrolyse mit bordeauxroter Farbe. Die Lösung in Alkohol ist bordeauxrot und fluoresciert schwach orange. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwarzgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz in Bordeauxrot übergeht. Gibt bei Einw. von Alkalilauge oder Dicarbonat-Lösung eine in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Base, deren Lösung in Benzol + Alkohol orangegelb ist und gelblich fluoresciert. Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht näher beschriebenes 3.7-Diamino-1.2;5.6-dibenzo-phenazoxoniumsulfat(?) [löslich in heißem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe].

# C. Triamine.

## Triamine $C_nH_{2n-12}ON_4$.

### 1. Triamine $C_{12}H_{12}ON_4$.

1. *1.2.7-Triamino-phenoxazin* $C_{12}H_{12}ON_4$, Formel I.

„1(?) - Amino - 2.7 - bis - dimethylamino - phenazthioniumhydroxyd", Base des Aminomethylenblaus $C_{16}H_{20}ON_4S$, Formel II *(S. 408)*. — Chlorid. Absorptionsspektrum in Wasser: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1884, 1892. Die wäßr. Lösung ist blau.

I. $H_2N\cdot$ [Phenoxazin-Ring mit NH, O] $\cdot NH_2$, $NH_2$

II. $[(CH_3)_2N\cdot$ [Ring mit N, S] $\cdot N(CH_3)_2$, $NH_2(?)]\,OH$

2. *2.4.7-Triamino-phenoxazin* $C_{12}H_{12}ON_4$, Formel III *(S. 409)*. Physiologische Wirkung: LAVERAN, ROUDSKY, *C. r.* 153, 226, 916.

„2.4.7-Triamino-phenazthioniumhydroxyd" $C_{12}H_{12}ON_4S$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht durch Reduktion von 2.4.7-Trinitro-phenthiazin mit Zinnchlorür und

III. $H_2N\cdot$ [Ring mit NH, O] $\cdot NH_2$, $NH_2$

IV. $[H_2N\cdot$ [Ring mit N, S] $\cdot NH_2$, $NH_2]\,OH$

alkoh. Salzsäure und nachfolgende Oxydation des entstandenen Zinnchlorid-Doppelsalzes des 2.4.7-Triamino-phenthiazins mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung; man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Natriumchlorid-Lösung, löst in Wasser und fällt mit Natriumchlorid (KEHRMANN, RINGER, *B.* 46, 3018). — Chlorid. Grünglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird auf Zusatz von wenig Wasser in dünner Schicht schmutziggrün, in dicker Schicht purpurrot, auf Zusatz von viel Wasser violett. — Nitrat. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verd. Natriumnitrat-Lösung. — Chloroplatinat $2[C_{12}H_{11}N_4S]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Violettschwarzes Krystallpulver.

4.7(oder 5.7)-Diamino-phenselenazim-(2) $C_{12}H_{10}N_4Se$, Formel V bezw. VI, und Salze des „2.4.7-Triamino-phenazselenoniumhydroxyds" $C_{12}H_{12}ON_4Se$, Formel VII. *B.* Durch Reduktion von 2.4.7-Trinitro-phenselenazin oder 2.4.7.10-Tetranitro-phenselenazin mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 50—80° und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid

V. $H_2N\cdot$ [Ring mit N, Se] $:NH$, $NH_2$

VI. $HN:$ [Ring mit N, Se] $\cdot NH_2$, $NH_2$

VII. $[H_2N\cdot$ [Ring mit N, Se] $\cdot NH_2$, $NH_2]\,OH$

(BAUER, *B.* 47, 1875, 1876, 1880; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 261969; *C.* 1913 II, 465; *Frdl.* 11, 1124). — Rotbraune Flocken. Schwer löslich in Äther mit rotbrauner Farbe (B.). — Chlorid $[C_{12}H_{11}N_4Se]Cl + 1{,}5\,H_2O$. Grünglänzende Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit violetter Farbe (B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau und wird auf Zusatz von wenig Wasser bräunlichgrün, bei weiterem Wasserzusatz violett (B.). Färbt tannierte Baumwolle blaustichig violett (B.). Physiologische Wirkung: B.

„7-Anilino-2.4-bis-acetamino-phenaz-selenoniumhydroxyd" $C_{22}H_{20}O_3N_4Se$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $[C_{22}H_{19}O_2N_4Se]Cl$. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von nicht näher beschriebenem 2.4-Bis-acetamino-phenselenazin und Anilinhydrochlorid mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (KARRER, *B.* 49, 601). Blauschwarzes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

**2. Derivate des 3.5.7 (oder 3.6.8)-Triamino-2-methyl-phenoxazins** $C_{13}H_{14}ON_4$, Formel I oder II.

5.7 (oder 6.8)-Diamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin $C_{20}H_{18}ON_4S$ = $(H_2N)_2C_6H_2<\frac{NH}{S}>C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5.7 (oder 6.8)-Dinitro-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 928, 931). — $4C_{20}H_{18}ON_4S + 4HCl + SnCl_4 + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft grün.

„5.7 (oder 6.8)-Diamino-3-benzamino-2-methyl-phenazthioniumhydroxyd" $C_{20}H_{18}O_2N_4S = [(H_2N)_2C_6H_2<\frac{N}{S}>C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5]OH$. — Eisenchlorid-Doppelsalz $[C_{20}H_{17}ON_4S]Cl + FeCl_3 + H_2O$. *B.* Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 5.7 (oder 6.8)-Diamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazins beim Behandeln mit konz. Eisenchlorid-Lösung in alkoh. Salzsäure (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 928, 932). Schwarzviolette Prismen. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig mit olivgelber Farbe. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung ist im durchfallenden Licht purpurrot, im auffallenden Licht dunkelgrün. Gibt beim Behandeln mit Alkalien oder Ammoniak eine in Äther mit braunroter Farbe lösliche Base.

5.7 (oder 6.8)-Bis-acetamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin $C_{24}H_{22}O_3N_4S$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2<\frac{NH}{S}>C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 5.7 (oder 6.8)-Diamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazins beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 933). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigsäure).

# D. Tetraamine.

**Derivate des 3.5.7.x (oder 3.6.7.8)-Tetraamino-2-methyl-phenoxazins** $C_{13}H_{15}ON_5$, Formel III oder IV.

„5.7-Diamino-x-anilino-3-benzamino-2-methyl-phenazthioniumhydroxyd" oder „6.8-Diamino-7-anilino-3-benzamino-2-methyl-phenazthioniumhydroxyd" $C_{26}H_{23}O_2N_5S$, Formel V oder VI. — Chlorid $[C_{26}H_{22}ON_5S]Cl$ (bei 110°). *B.* Beim Kochen des Chlorids der nachfolgenden Verbindung mit alkoh. Salzsäure; man verdünnt mit Wasser, setzt Ammoniak hinzu, löst den entstandenen blauen Niederschlag in Alkohol und salzt mit Natriumchlorid aus (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 929, 933). Blauschwarzes Krystallpulver. Löslich in Alkohol mit blauvioletter, in salzsäurehaltigem Alkohol mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün, färbt sich bei Wasserzusatz zunächst blau und scheidet dann einen bräunlichvioletten Niederschlag ab.

**„x-Anilino-5.7-bis-acetamino-3-benzamino-2-methyl-phenazthioniumhydroxyd" oder „7-Anilino-6.8-bis-acetamino-3-benzamino-2-methyl-phenazthioniumhydroxyd"** $C_{30}H_{27}O_4N_6S$, Formel I oder II. — Chlorid $[C_{30}H_{26}O_3N_6S]Cl$ (bei 110°). *B.* Beim Erwärmen von 5.7(oder 6.8)-Bis-acetamino-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin mit überschüssigem Eisenchlorid in Gegenwart von überschüssigem Anilinhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 50—60° (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 929, 933). Schwarzes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelolivbraun und wird auf Zusatz von wenig Wasser violettblau; bei weiterem Wasserzusatz scheiden sich dunkelviolette Flocken ab. Liefert in alkoh. Lösung bei Einw. von Alkalien oder Ammoniak eine in Äther mit rötlichbrauner Farbe lösliche Base.

I. II.

# E. Oxy-amine.

## 1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

### a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

**4(oder 5)-Acetamino-phenoxazon-(2)** $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel III oder IV.

III. IV.

a) Gelblichrotes 4(oder 5)-Acetamino-phenoxazon-(2). *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung bei der Oxydation von 4-Acetamino-phenoxazin (S. 406) mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (KEHRMANN, LÖWY, *B.* 44, 3009). — Gelblichrote Nadeln (aus Wasser). F: ca. 215° (Zers.). In Wasser schwerer löslich als die nachfolgende Verbindung. Die gelblichrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Eis braunrot, auf Zusatz von viel Wasser gelbrot.

b) Dunkelrotes 4(oder 5)-Acetamino-phenoxazon-(2). *B.* s. o. — Dunkelrote Körner (aus Wasser). F: ca. 215° (Zers.) (K., L., *B.* 44, 3009). In Wasser leichter löslich als die vorangehende Verbindung. Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Eis schmutzigviolett, auf Zusatz von viel Wasser gelbrot.

**7-Dimethylamino-phenthiazon-(2), N.N-Dimethyl-thionolin** $C_{14}H_{12}ON_2S$, Formel V, und Salze des „7-Dimethylamino-2-oxy-phenazthioniumhydroxyds" $C_{14}H_{14}O_2N_2S$, Formel VI *(S. 413)*. — Chlorid $[C_{14}H_{13}ON_2S]Cl$, „Methylenviolett". *B.* Durch Erwärmen von Methylenblau mit verd. Ammoniak, Filtrieren und Eindunsten des Filtrats an der Luft (TRIBONDEAU, DUBREUIL, *C. r.* 164, 552). Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: TSCHERNOBUTZKY, *Bio. Z.* 46, 119. Überführung in blaue Schwefelfarbstoffe: BASF, D. R. P. 247648, 256390; *C.* 1912 II, 169; 1913 I, 760; *Frdl.* 10, 310; 11, 485.

V. VI.

### b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

**7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)** $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 418)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 7-Dimethylamino-2-anilino-3.4-benzo-phenazoxoniumchlorid (S. 418) mit konz. Schwefelsäure auf 130° (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* 50, 881). — Stahlblau schimmernde Blätter (aus Chloroform). F: 248—250°. Löslich in Alkohol mit bläulichroter Farbe und feuerroter Fluorescenz, in Chloroform mit roter Farbe und gelblichroter Fluorescenz, in Äther + Benzol + Schwefelkohlenstoff mit orangeroter Farbe und grünlichgelber Fluorescenz.

## c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

**2-[3-Anilino-4-oxy-phenyl]-phenthiazin** $C_{24}H_{18}ON_2S$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von in Aceton gelöstem Thiodiphenochinonanilanilid (s. u.) mit Schwefelammonium-Lösung (PESCI, *G.* 46 I, 114). — Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 200°; F: 225°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol. — Färbt sich an der Luft veilchenblau.

I. [Formel: Phenthiazin (NH, S) · Phenyl · OH; NH·C₆H₅] II. [Formel: Thiodiphenochinon (N, S) : Chinon :O; NH·C₆H₅]

„**Thiodiphenochinonanilanilid**" $C_{24}H_{16}ON_2S$, Formel II. *B.* Das Acetat entsteht aus o.o-Thiodiphenochinonanil (S. 255) und Anilin in Eisessig + Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (PESCI, *G.* 46 I, 111). — Grüne Blättchen (aus Benzol). F: 215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Aceton mit blauroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelammonium-Lösung in Aceton 2-[3-Anilino-4-oxy-phenyl]-phenthiazin (s. o.). Liefert mit Methyljodid in siedendem Methanol die nachfolgende Verbindung. — $C_{24}H_{16}ON_2S + HCl$. Grünglänzende Blättchen; die aus siedendem Alkohol erhaltenen Krystalle sind im durchfallenden Licht blau. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — **Essigsaures Salz** $C_{24}H_{16}ON_2S + C_2H_4O_2$. Goldglänzende, im durchfallenden Licht graublaue Blättchen. F: 127°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe.

„**Thiodiphenochinonanilmethylanilid**" $C_{25}H_{18}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thiodiphenochinonanilanilid und Methyljodid in siedendem Methanol (PESCI, *G.* 46 I, 113). — Grüne Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Zersetzt sich gegen 210°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

[Formel: Thiodiphenochinon (N, S) : Chinon :O; N(CH₃)·C₆H₅]

## d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

**3.6-Bis-diäthylamino-9-oxy-9-[acridyl-(9)]-xanthen** $C_{34}H_{35}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Acridin-aldehyd-(9) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 317) und 3-Diäthylamino-phenol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, Ж. 48, 1596; *C.* 1912 I, 1719). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, Äther und Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit rotvioletter Farbe, die bei Zusatz von konz. Säuren in Kirschrot übergeht. — **Chlorid**, „**Acridylpyronin**" $[C_{34}H_{34}ON_3]Cl$. Dunkelviolettes Pulver. Löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe und blauer Fluorescenz; die alkoh. Lösung ist im durchfallenden Licht rot, im auffallenden braun. Absorptionsspektrum in wäßriger, salpetersaurer und alkalischer Lösung: P.-K., AU., A. Färbt Wolle und Seide rotviolett, tanningebeizte Baumwolle blaustichig rot.

[Formel: Acridin (N) — C(OH) — Xanthen (O) mit $(C_2H_5)_2N$· und ·$N(C_2H_5)_2$]

# 2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

**7-Dimethylamino-1.2-dioxy-phenoxazin**, Leukobase des Modernvioletts N $C_{14}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *Bildung* aus Gallocyanin durch Reduktion und Abspaltung von Kohlendioxyd s. *Hptw. Bd. XXVII, S. 439* im Artikel Gallocyanin. — Oxydiert sich rasch an der Luft; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (BAYER & Co., D. R. P. 188820; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 513). — **Hydrochlorid.** Grünschwarzes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe, fast unlöslich in Alkohol (B. & Co.).

[Formel: Phenoxazin (NH, O) mit $(CH_3)_2N$·, ·OH, OH]

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2), Modernviolett N, Pyrogallin** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *Bildung* aus Gallocyanin durch Abspaltung von Kohlendioxyd s. *Hptw. Bd. XXVII, S. 439* im Artikel Gallocyanin. Zur Reindarstellung löst man das technische Produkt in heißer verdünnter Salzsäure, filtriert, salzt das Chlorid mit Natriumchlorid aus und behandelt es mit wäßr. Natriumacetat-Lösung (Kehrmann, Beyer, *B.* 45, 3341). — Krystalle mit graugrünem Reflex (aus Xylol). F: 240—241°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser mit blauvioletter Farbe, ziemlich schwer in organischen Lösungsmitteln mit roter bis violetter Farbe; 1 l siedendes Xylol löst ca. 0,5 g. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit rotvioletter Farbe.

$(CH_3)_2N$ · ... N ... O ... :O, OH

**7-Dimethylamino-1-methoxy-phenoxazon-(2), Pyrogallin-methyläther** $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrogallin und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (Kehrmann, Beyer, *B.* 45, 3344). — Prismen mit grünem Metallglanz (aus Benzol). F: 199—200°. Schwer löslich in Wasser mit blauer, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln mit violettroter Farbe. — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (5% $SO_3$) ist rot und wird beim Verdünnen erst blau und dann wieder rot. Färbt tannin-gebeizte Baumwolle blau.

$(CH_3)_2N$ · ... N ... O ... :O, $O\cdot CH_3$

# F. Oxo-amine.

## 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

#### 1. Aminoderivate des Oxazolons-(4) $C_3H_3O_2N$.

**2-Methylanilino-thiazolon-(4)** $C_{10}H_{10}ON_2S$ = $\begin{matrix} OC—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form *(S. 425)*. Gibt mit N.N'-Diphenyl-formamidin bei 150° 2-Methylanilino-5-phenyliminomethyl-thiazolon-(4) (S. 427) (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* 38, 1843).

**2-Diphenylamino-thiazolon-(4)** $C_{15}H_{12}ON_2S$ = $\begin{matrix} OC—N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von N.N-Diphenyl-thioharnstoff, N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff oder N.N-Diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad (Dixon, Taylor, *Soc.* 101, 559, 560). — Prismen (aus Alkohol). F: 198° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Thioglykolsäure.

#### 2. Aminoderivat des 4.4-Dimethyl-2-äthyl-oxazolons-(5) $C_7H_{11}O_2N$.

**4.4-Dimethyl-2-[α-benzamino-äthyl]-oxazolon-(5)** $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C—N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 426)*. Vgl. dazu Mohr, *J. pr.* [2] 81, 499.

### b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

#### 1. Aminoderivat des α.β-Benzisoxazolons $C_7H_5O_2N$.

**6-Amino-α.β-benzisothiazolon-1-dioxyd, [4-Amino-benzoesäure]-sulfinid, 6-Amino-saccharin** $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 426)*. Zeigt bei Gegenwart von konz. Salzsäure im sichtbaren und ultravioletten Licht keine Fluorescenz (Kastle, *Am.* 45, 58).

$H_2N$ · ... CO, $SO_2$, NH

## 2. Aminoderivate des Phenmorpholons-(3) $C_8H_7O_2N$.

**6-Amino-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd** bezw. **6-Amino-3-oxy-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd** $C_8H_8O_3N_2S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form, **6-Amino-sulfazon.** *B.* Durch Reduktion von [2.4-Dinitro-phenylsulfon]-essigsäure (Ergw. Bd. VI, S. 163) mit Zinn und Salzsäure (CLAASZ, *B.* 45, 755; D. R. P. 256342; *C.* 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 160). — Braun. Zersetzt sich bei 280°. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen mit brauner Farbe. — Hydrochlorid. Braune Prismen.

**7-Amino-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd** bezw. **7-Amino-3-oxy-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd** $C_8H_8O_3N_2S$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form, **7-Amino-sulfazon.** *B.* Durch Reduktion von 7-Nitro-sulfazon (S. 274) mit Zinn und konz. Salzsäure (CLAASZ, *B.* 49, 360). — Nadeln (aus Wasser). F: 226°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löslich in Säuren und in Alkalien. — Gibt ein bei 270° schmelzendes Acetylderivat. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 258° (Zers.).

# c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

**4′-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-1′.2′:4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[2.5-bis-acetamino-benzoesäure], „5-Acetamino-acetylanthranil“** $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-acetamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* 32, 1301). — Gelbliche Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 253° (korr.). — Geht bei Einw. von Luftfeuchtigkeit in 2.5-Bis-acetamino-benzoesäure über. Gibt beim Erwärmen mit verd. Ammoniak 6-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4).

**5′-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-1′.2′:4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[2.4-bis-acetamino-benzoesäure], „4-Acetamino-acetylanthranil“** $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-acetamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* 32, 1300). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 220° (korr.). — Geht bei Einw. von Luftfeuchtigkeit in 2.4-Bis-acetamino-benzoesäure über. Gibt beim Kochen mit verd. Ammoniak 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4); reagiert analog mit primären Aminen. Beim Erhitzen mit 4-Amino-benzonitril bis auf 140° entsteht eine nicht näher untersuchte Verbindung [Nadeln; F: 258° (korr.) (Zers.); unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol].

# d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

**Anhydro-[3-amino-naphthochinon-(1.4)-diimid-sulfonsäure-(5)], „Amino-naphthsultamchinon-imid“** $C_{10}H_7O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben von salzsaurem 2.4-Diamino-naphthsultam mit Eisenchlorid-Lösung (ZINCKE, *A.* 416, 78). — Rotbraunes Pulver. Färbt sich bei 230—235° dunkel. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Eisessig mit dunkelroter Farbe. — Gibt beim Aufkochen mit Anilin und Eisessig in Alkohol Anilino-naphthsultamchinon-anil (s. u.). — $C_{10}H_7O_2N_3S + HCl$. Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

**Anhydro-[3-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1)-sulfonsäure-(5)], „Anilino-naphthsultamchinon-anil“** $C_{22}H_{15}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Aufkochen mit Anilin und Eisessig in Alkohol (ZINCKE, *A.* 416, 79). — Rotbraune, bronzeglänzende Nadeln (aus Alkohol + Eisessig oder aus

Benzol). F: 235—236°. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in Eisessig; die Lösung in Eisessig ist dunkelviolett. — Gibt beim Erwärmen mit Zinnchlorür-Lösung ein in gelben Nadeln krystallisierendes Reduktionsprodukt, das sich in Alkalien mit orangegelber Farbe löst und durch Eisenchlorid wieder zu Anilino-naphthsultamchinon-anil oxydiert wird. — Hydrochlorid und Nitrat. Schwarzviolette Nadeln.

**Anhydro-[2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)], „Anilino-naphthsultamchinon"** $C_{16}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthsultamchinon (S. 286) und Anilin in warmem Alkohol (ZINCKE, *A.* 412, 91). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 257—260° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Oxynaphthsultamchinon (S. 356). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

$O_2S$—N; ·NH·$C_6H_5$; O

**Anhydro-[3-chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)], „Chlor-anilino-naphthsultamchinon"** $C_{16}H_9O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chlornaphthsultamchinon oder aus Dichlornaphthsultamchinon (S. 287) beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig (ZINCKE, *A.* 412, 96, 98). Aus der nachfolgenden Verbindung beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure oder beim Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure (Z., *A.* 411, 214, 215). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: ca. 265° (Zers.) (Z., *A.* 411, 216). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Chloroform (Z., *A.* 411, 216). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe (Z., *A.* 411, 216). Löst sich in wäßrig-alkoholischen Alkalilaugen mit violetter Farbe, die in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in Braunrot übergeht (Z., *A.* 411, 216).

$O_2S$—N; ·Cl; ·NH·$C_6H_5$; O

**Anhydro-[3-chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1)-sulfonsäure-(5)], „Chlor-anilino-naphthsultamchinon-anil"** $C_{22}H_{14}O_2N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 221), Anhydro-[2.2.3.4.4-pentachlor-1-imino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 218) oder aus Anhydro-[2.4.4-trichlor-1-imino-3-phenylimino-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8)] (S. 284) beim Schütteln mit Anilin in Alkohol (ZINCKE, *A.* 411, 213). — Orangerote Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, leicht in Chloroform. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure oder beim Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure Chlor-anilino-naphthsultamchinon (s. o.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzgrün. Löst sich in wäßrig-alkoholischen Alkalilaugen unter Zersetzung mit braunroter Farbe.

$O_2S$—N; ·Cl; ·NH·$C_6H_5$; N·$C_6H_5$

## e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

**2-Diäthylamino-4-oxo-2-phenyl-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. N.N-Diäthyl-N'-salicoyl-benzamidin, Ergw. Bd. X, S. 44.

CO—NH; O—C($C_6H_5$)·N($C_2H_5$)$_2$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[4-dimethylamino-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{18}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzal]-anthranilsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* 35, 284). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 162°.

CO—O; N—CH·$C_6H_4$·N($CH_3$)$_2$; CO·$CH_3$

## f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

**6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-anthranoylanthranilsäure, „Anthranoylanthranil"** $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 429*). Gibt mit Hydrazinhydrat in warmem Alkohol 2-Hydrazino-6-oxo-2-[2-amino-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (S. 439) (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2299).

CO—O; N=C·$C_6H_4$·$NH_2$

**6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin, Anhydro-[benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure]** $C_{20}H_{14}O_4N_2S = C_6H_4\langle^{CO\cdot O}_{N=C:C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$ (*S. 429*). *B.* Neben N.N'-Dibenzolsulfonyl-dianthranilid bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in kaltem Pyridin (HELLER, *B.* 49, 547).

**4'.6'-Dibrom-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-amino-phenyl]-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[(3.5-dibrom-anthranoyl)-3.5-dibrom-anthranilsäure]** $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anthranilsäure bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* 44, 430). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 342° (korr.). In der Siedehitze löslich in Xylol und Pyridin, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Acetanhydrid, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure 3.5-Dibrom-anthranilsäure.

## g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

### 1. Aminoderivate des 3.4(CO)-Benzoylen-α.β-benzisoxazols $C_{14}H_7O_2N$.

**Anhydro-[5-amino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („5-Amino-1-anthrathiazol") $C_{14}H_8ON_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 430*). *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-1-rhodan-anthrachinon oder 5-Amino-1-rhodan-anthrachinon mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 160° (GATTERMANN, *A.* 393, 194). — Rotbraune, grünschillernde Nadeln (aus Eisessig). F: 250°.

**Anhydro-[5-amino-anthrachinon-sulfamid-(1)]** $C_{14}H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anhydro-[5-nitro-anthrachinon-sulfamid-(1)] durch Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Luft (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* 52, 557). — Dunkelviolette Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 428°. Leicht löslich in warmem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol, sehr schwer in warmem Alkohol, Eisessig und Toluol; die Lösungen sind violettrot. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

**Anhydro-[5-methylamino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („5-Methylamino-1-anthrathiazol") $C_{15}H_{10}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Natriumsulfid, Schwefel und wäßr. Ammoniak im Rohr auf 150° (GATTERMANN, *A.* 393, 196). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 185°.

**Anhydro-[5-dimethylamino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („5-Dimethylamino-1-anthrathiazol") $C_{16}H_{12}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Natriumsulfid, Schwefel und wäßr. Ammoniak im Rohr auf 115° (GATTERMANN, *A.* 393, 197). — Braunrote Nadeln (aus Pyridin). F: 152°.

**Anhydro-[4-amino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („4-Amino-1-anthrathiazol") $C_{14}H_8ON_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 430*). *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (GATTERMANN, *A.* 393, 193). — Goldglänzende Tafeln oder Nadeln (aus Benzol). F: 251°. Sublimierbar.

**Anhydro-[4-methylamino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („4-Methylamino-1-anthrathiazol") $C_{15}H_{10}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (GATTERMANN, *A.* 393, 193). — Blättchen mit grünem Metallglanz (aus Eisessig). F: 219°.

**Anhydro-[4-dimethylamino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)]** („4-Dimethylamino-1-anthrathiazol") $C_{16}H_{12}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 160° (GATTERMANN, *A.* 393, 193). — Krystalle mit grünem Metallglanz (aus Benzol). F: 212°.

**2. Aminoderivat des 3-Phenyl-4-benzal-isoxazolons-(5)** $C_{16}H_{11}O_2N$.

**3-Phenyl-4-[4-dimethylamino-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$—$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ (*S. 430*). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform oder Benzol (A. Meyer, *C. r.* **156**, 716; *A. ch.* [9] **1**, 279). Metallisch glänzende Krystalle, die sich beim Trocknen in ein rotes Pulver verwandeln. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

## h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

**7-Amino-3.4-benzo-phenoxazim-(2)** $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel I, s. S. 418.

**7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazon-(2)** $C_{18}H_{14}O_2N_2$, Formel II, s. S. 421.

I. [Strukturformel: HN: … O … N … ·NH₂]   II. [Strukturformel: O: … O … N … ·N(CH₃)₂]

## i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

„**Thiodiphenochinonanilanilid**" $C_{24}H_{16}ON_2S$, s. nebenstehende Formel, s. S. 422.

[Strukturformel: N, S, :O, NH·C₆H₅]

# 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

## a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

**2-Methylanilino-5-phenyliminomethyl-thiazolon-(4)** bezw. **2-Methylanilino-5-anilinomethylen-thiazolon-(4)** $C_{17}H_{15}ON_3S$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (mit $OC$—$N$) bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (mit $OC$—$N$). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methylanilino-thiazolon-(4) mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 150° (Dains, Stephenson, *Am. Soc.* **38**, 1843). — Rötliche, körnige Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Salzsäure.

## b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

**2.4-Dioxo-5-[4-amino-benzal]-thiazolidin** $C_{10}H_8O_2N_2S$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CO$ (mit $OC$—$NH$). *B.* Aus 2.4-Dioxo-thiazolidin und 4-Amino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (Andreasch, *M.* **39**, 440). — Rotbraunes Pulver (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° dunkel. Schwer löslich in Eisessig und Aceton.

**3-Phenyl-2.4-dioxo-5-[4-amino-benzal]-thiazolidin** $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot S\cdot CO$ (mit $OC$—$N\cdot C_6H_5$). *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin und 4-Amino-benzaldehyd in Eisessig (Andreasch, *M.* **38**, 122). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 246°. Leicht löslich in Aceton sowie in siedendem Eisessig und Äthylbenzoat.

**5-[4-Amino-benzal]-rhodanin** $C_{10}H_8ON_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}NH \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanin und 4-Amino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 39, 439). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Sintert von 200° an, ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Färbt Wolle und Seide gelb.

**3-Isobutyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin** $C_{16}H_{20}ON_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Isobutyl-rhodanin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 947). — Zinnoberrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 156°.

**3-Isoamyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin** $C_{17}H_{22}ON_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STIEGER, *M.* 37, 639). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

**3-Phenyl-5-[4-amino-benzal]-rhodanin** $C_{16}H_{12}ON_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Phenyl-rhodanin und 4-Amino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 121). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227—228°. Leicht löslich in Aceton, löslich in warmem Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Färbt Wolle und Seide gelb.

**3-Phenyl-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin** $C_{18}H_{16}ON_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$ (*S. 434*). Liefert beim Behandeln mit Natriumisoamylat-Lösung 4-Dimethylamino-phenylthioacetylameisensäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 692) (ANDREASCH, *M.* 39, 438).

**3-[4-Methoxy-phenyl]-5-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin** $C_{19}H_{18}O_2N_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-rhodanin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANTULICH, *M.* 31, 894). — Orangerote Blättchen (aus Aceton). F: 219°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

**5-[4-Dimethylamino-benzal]-rhodanin-[α-propionsäure]-(3)** $C_{15}H_{16}O_3N_2S_2$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanin-[α-propionsäure]-(3) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* 31, 791). — Dunkelrotbraun. Schmilzt bei 210—220°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther mit rotbrauner Farbe. — Färbt Wolle und Seide orangerot.

**3.3'-Äthylen-bis-[5-(4-dimethylamino-benzal)-rhodanin]** $C_{26}H_{26}O_2N_4S_4$ = $\begin{matrix} & OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\text{——}CO & \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: & \overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \quad\quad S\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}: & CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.3'-Äthylen-dirhodanin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Eisessig (NÄGELE, *M.* 33, 956). — Zinnoberrot. F: 212°.

## c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

**6-p-Toluidino-2.2-dimethyl-4.5-phthalyl-benzthiazolin** $C_{24}H_{20}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1-Amino-4-p-toluidino-2-mercapto-anthrachinon, Aceton, Alkohol und Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 253089; *C.* 1912 II, 1865; *Frdl.* 11, 642). — Dunkelblaue Krystalle (aus Pyridin). Löslich in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Gibt beim Sulfurieren einen blauen Wollfarbstoff.

:O
O:
NH
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$
S
$C(CH_3)_2$

## d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

7-Amino-3.4-phthalyl-phenthiazin (?)[1]) $C_{20}H_{12}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-[2.4-Diamino-anilino]-anthrachinon mit Schwefel und Natriumsulfid auf 150—200° (LAUBÉ, LIBKIND, *B.* 43, 1733). — Nicht rein erhalten. — Färbt Baumwolle grün.

## e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

### Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. ***Aminoderivat des 2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazols*** $C_{21}H_{11}O_3N$.

4-p-Toluidino-2-phenyl-5.6-phthalyl-benzthiazol $C_{28}H_{18}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 3-Amino-4-p-toluidino-2-mercapto-anthrachinon und Benzaldehyd in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 259037; *C.* 1913 I, 1643; *Frdl.* 11, 641). — Violettbraune Prismen. Löslich in Pyridin mit karmoisinroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos. — Gibt beim Sulfurieren einen blauroten Wollfarbstoff.

2. ***Aminoderivate des 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazols*** $C_{21}H_{11}O_3N$.

5-Amino-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol $C_{21}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Diamino-1-oxy-anthrachinon und Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* 1912 II, 1855; *Frdl.* 11, 640). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Pyridin ist orange; die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich grün. — Färbt Baumwolle aus der roten Küpe orange. Geht beim Benzoylieren in einen gelben Küpenfarbstoff über.

6′-Amino-2-phenyl-[anthrachinono-2′.1′:4.5-thiazol] $C_{21}H_{12}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-6-benzalamino-anthrachinon mit Schwefel und Naphthalin auf 220—225° (AGFA, D. R. P. 232712; *C.* 1911 I, 1092; *Frdl.* 10, 732). — Krystalle. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (AGFA, D. R. P. 232712). — Gibt beim Acetylieren oder Benzoylieren gelbe Küpenfarbstoffe (AGFA, D. R. P. 233072; *C.* 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 733). — Färbt Baumwolle aus der violetten Küpe orangegelb (AGFA, D. R. P. 232712).

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-6.7-phthalyl-benzthiazol $C_{23}H_{16}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Naphthalin und nachfolgendes Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Schwefel (AGFA, D. R. P. 229165; *C.* 1911 I, 182; *Frdl.* 10, 730). — Braunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der rotbraunen Küpe braun.

3. ***Aminoderivate des 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazols*** $C_{21}H_{11}O_3N$.

6-Amino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol $C_{21}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Benzoylderivat (S. 430) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 286093, 286094; *C.* 1915 II, 567, 568; *Frdl.* 12, 456, 457). — Dunkelviolette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 360°.

---

[1]) Die Eigenschaften der Verbindung lassen auf das Vorliegen des entsprechenden 3.4-Phthalyl-phenthiazims-(7) (s. nebenstehende Formel) schließen (Beilstein-Redaktion).

**6-Benzamino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol** $C_{28}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Bis-benzamino-anthrachinon beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) und Nitrobenzol auf 50—95° oder beim Kochen mit Bleidioxyd in Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 286093; *C.* 1915 II, 567; *Frdl.* 12, 456). Beim Kochen von 2-Nitro-1.4-bis-benzamino-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumcarbonat in Naphthalin (H. F., D. R. P. 286094; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 457). — Orangefarbene Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 298°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunorange und wird beim Erwärmen unter Bildung von 6-Amino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (S. 429) fast farblos.

**6-p-Toluidino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol** $C_{28}H_{18}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-4-p-toluidino-2-mercapto-anthrachinon und Benzaldehyd in siedendem Nitrobenzol (Bayer & Co., D. R. P. 259037; *C.* 1913 I, 1643; *Frdl.* 11, 641). — Dunkelblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Sulfurieren einen violetten Wollfarbstoff.

**6-Benzamino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol** $C_{28}H_{16}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 1.4-Diamino-2-mercapto-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (Bayer & Co., D. R. P. 250090; *C.* 1912 II, 883; *Frdl.* 11, 639). — Braune Prismen (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe orange.

## 3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

**7-p-Toluidino-5.6-phthalyl-1-thio-phenmorpholon-(3), δ-Lactam der S-[1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure** $C_{23}H_{16}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus S-[1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure bei kurzem Kochen mit Nitrobenzol (Bayer & Co., D. R. P. 232076; *C.* 1911 I, 939; *Frdl.* 10, 647). — Violette Nadeln. Löslich in Pyridin mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. — Gibt beim Sulfurieren einen blauen Wollfarbstoff.

# G. Oxy-oxo-amine.

## Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**5-Amino-6-oxy-2-imino-benzthiazolin bezw. 2.5-Diamino-6-oxy-benzthiazol** $C_7H_7ON_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4-Dinitrophenylrhodanid (Ergw. Bd. VI, S. 163) in alkoholisch-schwefelsaurer oder alkoholisch-salzsaurer Lösung an Bleikathoden (Fichter, Beck, *B.* 44, 3645, 3646). — Das Sulfat gibt mit Ferrichlorid-Lösung in der Kälte eine braune, in der Siedehitze eine violette Färbung. — $C_7H_7ON_3S + 2HCl$. Sehr leicht löslich. — $C_7H_7ON_3S + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Schwefelsäure).

**5-Acetamino-6-oxy-2-acetimino-benzthiazolin bezw. 2.5-Bis-acetamino-6-oxy-benzthiazol** $C_{11}H_{11}O_3N_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH){<}{}^{NH}_{S}{>}C{:}N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH){<}{}^{N}_{S}{>}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von schwefelsaurem

2.5-Diamino-6-oxy-benzthiazol mit Acetanhydrid (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3646). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 268°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Natronlauge 2-Amino-5-acetamino-6-methoxy-benzthiazol (s. u.).

**5-Acetamino-6-methoxy-2-imino-benzthiazolin bezw. 2-Amino-5-acetamino-6-methoxy-benzthiazol** $C_{10}H_{11}O_2N_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)<^{NH}_{S}>C:NH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)<^{N}_{S}>C\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen der vorigen Verbindung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3646). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 257—258°. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

## b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-[4-dimethylamino-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$ $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Alkohol, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Piperidin (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Rote Nadeln. F: 190°.

**3-[3-Methoxy-phenyl]-4-[4-dimethylamino-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$ $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Rote Nadeln. F: 140°.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-dimethylamino-benzal]-isoxazolon-(5)** $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$ $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 13, 237). — Rote Blättchen. F: 192°.

# H. Amino-carbonsäuren.

**2-[4-Amino-phenyl]-benzthiazol-carbonsäure-(6)** $C_{14}H_{10}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-2-[4-acetamino-phenyl]-benzthiazol (*Hptw. Bd. XXVII, S. 377*) durch Oxydation mit Permanganat und nachfolgende Verseifung (BAYER & Co., D. R. P. 274490; *C.* 1914 I, 2080; *Frdl.* 12, 336). Beim Kochen von 2-[4-(2-Carboxy-benzamino)-phenyl]-benzthiazol-carbonsäure-(6) (s. u.) mit Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 277395; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 142). — Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (B. & Co., D. R. P. 274490). — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und werden durch Alkalichloride ausgesalzen (B. & Co., D. R. P. 274490).

$HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

**2-[4-(2-Carboxy-benzamino)-phenyl]-benzthiazol-carbonsäure-(6)** $C_{22}H_{14}O_5N_2S =$ $HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Methyl-2-[4-(2-carboxy-benzamino)-phenyl]-benzthiazol (S. 407) mit Permanganat in warmer wäßriger Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 277395; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 142). — Hellgelb. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser.

# J. Amino-oxy-carbonsäuren.

## 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

**7-Dimethylamino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4), Azurin** $C_{15}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure und salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in heißem Wasser (BASF, D. R. P. 57938; *Frdl.* 3, 370) oder in

(Formel: $(CH_3)_2N$-Phenoxazon mit $CO_2H$ und $:O$)

siedendem Methanol (KEHRMANN, BEYER, *B.* 45, 3342). — Metallglänzende Krystalle (aus Xylol). Verändert sich bis 280° nicht (K., B.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind rot bis violett und fluorescieren feuerrot; die Lösung in heißem Wasser ist violettblau und fluoresciert rot (K., B.). Löslich in Alkalilauge, Alkalidicarbonat-Lösung und Ammoniak mit blauer Farbe und roter Fluorescenz, in konz. Salzsäure mit grünlichblauer, beim Verdünnen in Rot übergehender Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Zusatz von Eis über Blau nach Rot umschlägt (K., B.). — Wird durch Alkalilaugen unter Grünfärbung und Bildung von Dimethylamin zersetzt (K., B.). — Färbt Wolle und gebeizte Baumwolle blauviolett (BASF).

**7-Dimethylamino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7-Dimethylamino-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4) mit methylalkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, BEYER, *B.* 45, 3345). — Metallglänzende Krystalle (aus Wasser). F: 190°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe und ziegelroter Fluorescenz, in Wasser mit violetter Farbe und roter Fluorescenz, in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht.

$CO_2 \cdot CH_3$ ; $(CH_3)_2N$ ; N ; O ; :O

# 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

## Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_5N$.

### Aminoderivate der 1.2-Dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_5N$.

#### Derivate der 7-Amino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4).

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4) bezw. N-Methyl-1.2-dioxy-phenoxazim-(7)-carbonsäure-(4)-methylbetain** $C_{15}H_{12}O_5N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, Gallocyanin, Solidviolett *(S. 438)*. Zur *Darstellung* von reinem Gallocyanin löst man den käuflichen Farbstoff in Soda-Lösung, filtriert, fällt mit Essigsäure, löst in Natriumdicarbonat-Lösung, filtriert nochmals, fällt wieder mit Essigsäure und krystallisiert aus Xylol um (KEHRMANN, BEYER, *B.* 45, 3340). — Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung mit blauer Farbe, in wenig Alkalilauge mit blauer, in viel Alkalilauge mit violetter Farbe (K., B.). Löslich in rauchender Schwefelsäure (5% $SO_3$) mit roter Farbe, die bei Wasserzusatz erst in Blau, dann wieder in Rot übergeht (K., B.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit überschüssiger Alkalilauge langsam unter Bildung von Dimethylamin (K., B., *B.* 45, 3340). Gallocyanin liefert mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol ein Kondensationsprodukt (grünglänzende Krystalle), das beim Kochen mit Soda-Lösung in einen blauen Farbstoff übergeht (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 228095; *C.* 1910 II, 1641; *Frdl.* 10, 265). Gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid auf etwa 120° einen blauen, schwefelhaltigen Küpenfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 258161; *C.* 1913 I, 1375; *Frdl.* 11, 264). Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge Gallocyanin-methyläther, Gallocyanin-methylester und Gallocyanin-methyläther-methylester (K., B., *B.* 45, 3342). Liefert mit Dioxyweinsäure in verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffs (BASF, D. R. P. 235531; *C.* 1911 II, 174; *Frdl.* 10, 269). Überführung in Leukoverbindungen neuer Farbstoffe durch Kondensation mit Benzylamin: D., H. & Co., D. R. P. 228369; *C.* 1910 II, 1791; *Frdl.* 10, 266; durch Kondensation mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin: D., H. & Co., D. R. P. 273685; *C.* 1914 I, 1904; *Frdl.* 12, 231. Bei der Einw. von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in alkal. Lösung unter Durchleiten von Luft entsteht ein blauschwarzer Farbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 252658; *C.* 1912 II, 1709; *Frdl.* 11, 263). — Über ein Chrom(III)-salz vgl. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 296543; *C.* 1917 I, 548; *Frdl.* 13, 362.

I. $CO_2H$ ; $(CH_3)_2N$ ; N ; O ; :O ; OH

II. $CO \cdot \bar{O}$ ; + ; $(CH_3)_2N$: ; N ; O ; OH ; OH

**Modernviolett N** *(S. 439)* s. S. 423.

**7-Dimethylamino-1-methoxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4), Gallocyanin-methyläther,** Isoprune $C_{16}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Schütteln von Gallocyanin mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (KEHRMANN, BEYER, *B.* **45**, 3342). — Dunkelblaues Krystallpulver (aus Xylol). F: 203—204°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit violettroter bis blauer, in Wasser sowie in Alkalilaugen und Alkalidicarbonat-Lösungen mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Salzsäure mit blauer, beim Verdünnen in Rot übergehender Farbe, in rauchender Schwefelsäure (5% $SO_3$) mit roter Farbe, die beim Verdünnen erst in Blau, dann wieder in Rot übergeht. — Zersetzt sich bei längerer Einw. von Alkalien.

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, Gallocyanin-methylester, Base des Prune** $C_{16}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 440)*. Zur Reindarstellung löst man den käuflichen Farbstoff in warmer, sehr verdünnter Salzsäure, filtriert, fällt durch Zusatz von konz. Salzsäure das Hydrochlorid aus, hydrolysiert dieses durch Erwärmen mit Wasser und krystallisiert aus Xylol um (KEHRMANN, BEYER, *B.* **45**, 3340). — Goldglänzende Krystallkörner. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit violetter bis blauer Farbe (K., B.). Die Lösungen in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak sind violett (K., B.). Löslich in konz. Salzsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Violettrot übergeht, in rauchender Schwefelsäure (5% $SO_3$) mit roter Farbe, die beim Verdünnen erst in Blau, dann wieder in Rot übergeht (K., B.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Soda-Lösung einen blauen Farbstoff (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 228095; *C.* **1910** II, 1641; *Frdl.* **10**, 265). Beim Kochen mit Dioxyweinsäure und verd. Schwefelsäure entsteht die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffs (BASF, D. R. P. 235531; *C.* **1911** II, 174; *Frdl.* **10**, 269). Kondensation mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin: D., H. & Co., D. R. P. 273685; *C.* **1914** I, 1904; *Frdl.* **12**, 231.

**7-Dimethylamino-1-methoxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, Gallocyanin-methyläther-methylester, „Dimethylgallocyanin"** $C_{17}H_{16}O_5N_2$, Formel I, und Salze des „7-Dimethylamino-2-oxy-1-methoxy-4-carbomethoxy-phenazoxoniumhydroxyds" $C_{17}H_{18}O_6N_2$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und verd. Natronlauge auf Gallocyanin oder besser auf Gallocyanin-methylester (KEHRMANN, BEYER, *B.* **45**, 3343). — Bronzeglänzende Prismen (aus Benzol). F: 197°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in rauchender Schwefelsäure (5% $SO_3$) mit roter Farbe, die bei Zusatz von Eis über Blau in Rot übergeht. — Chloroplatinat $2[C_{17}H_{17}O_5N_2]Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Fast schwarze Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

**7-Dimethylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Gallocyaninamid, Base des Gallaminblaus** $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 442)*. Das Hydrochlorid der Leukobase (Modernviolett) entsteht auch beim Erhitzen von Gallaminblau mit Wasser auf 125° (BAYER & Co., D. R. P. 216925; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **10**, 273) oder beim Behandeln von Gallaminblau mit Natriumthiosulfat in starker Ameisensäure oder Essigsäure (GEIGY A. G., D. R. P. 233179; *C.* **1911** I, 1266; *Frdl.* **10**, 267). Beim Behandeln von Gallaminblau mit Brom oder Natriumbromid in konz. Schwefelsäure entsteht Bromgallaminblau, das chromgebeizte Wolle tief blau färbt (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 293556; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **13**, 363). Überführung in einen blauen Farbstoff durch Kochen mit Natriumpolysulfid und Alkohol: G. f. ch. I. B., D. R. P. 300540; *C.* **1917** II, 577; *Frdl.* **13**, 365. Kondensation mit 1-[4-Sulfophenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3): Höchster Farbw., D. R. P. 252658; *C.* **1912** II, 1709; *Frdl.* **11**, 263. — Über ein Chrom(III)-salz vgl. G. f. ch. I. B., D. R. P. 296543; *C.* **1917** I, 548; *Frdl.* **13**, 362.

**7-Diäthylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)** $C_{17}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Gallussäure und dem p-Nitroso-diäthylanilin-salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in siedendem Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 217397; *C.* **1910** I, 396; *Frdl.* **10**, 270). — Gibt

bei längerem Erhitzen mit Natronlauge einen carboxylfreien Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 222993; *C.* **1910** II, 258; *Frdl.* **10**, 271) und beim Erhitzen mit alkal. Natriumsulfid-Lösung dessen Leukoverbindung (B. & Co., D. R. P. 222028; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 272).

**7-Diäthylamino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Base des Cölestinblaus B** $C_{17}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 443*). Beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 200016; *C.* **1908** II, 365; *Frdl.* **9**, 251), mit Wasser auf 140° unter Druck (B. & Co., D. R. P. 216925; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **10**, 273) oder mit konz. Salzsäure auf 90—95° (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 229400; *C.* **1911** I, 277; *Frdl.* **10**, 268) entstehen Leukoverbindungen intensiv blauer Farbstoffe. Beim Behandeln mit Natriumbromid in konz. Schwefelsäure entsteht grünstichig blau färbendes Bromcölestinblau (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 293556; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **13**, 363). Cölestinblau gibt beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig auf 100—110° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung einen blauen Farbstoff (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 228095; *C.* **1910** II, 1641; *Frdl.* **10**, 265). Bei der Kondensation der Leukoverbindung mit aromatischen Aldehyden entstehen blaue Farbstoffe (D., H. & Co., D. R. P. 266599; *C.* **1913** II, 1833; *Frdl.* **11**, 262). Über Bildung eines Farbstoffs beim Erwärmen von Cölestinblau mit Benzylamin in Nitrobenzol + Dinitrobenzol vgl. D., H. & Co., D. R. P. 228369; *C.* **1910** II, 1791; *Frdl.* **10**, 266. — Über eine Chrom(III)-verbindung vgl. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 296543; *C.* **1917** I, 548; *Frdl.* **13**, 362.

**Derivate der 3.7-Diamino-1.2-dioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4).**

**7-Diäthylamino-3-anilino-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Anilinocölestinblau** $C_{23}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 445*). Gibt beim Erwärmen mit 37%iger Schwefelsäure auf 75—80° Oxycölestinblau (S. 435) (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 226243; *C.* **1910** II, 1260; *Frdl.* **10**, 262).

**7-Diäthylamino-3-[4-diäthylamino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid** $C_{27}H_{31}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 446*). Liefert beim Erwärmen mit 37%iger Schwefelsäure oder mit 22%iger Salzsäure auf 65—70° Oxycölestinblau (S. 435) (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 226243; *C.* **1910** II, 1260; *Frdl.* **10**, 262).

# 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

## Aminoderivate der 1.2.3-Trioxy-phenoxazin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N$.

**7-Dimethylamino-1.3-dioxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, Oxyprune** $C_{16}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 447*). *B.* Beim Erwärmen von 7-Dimethylamino-3-[4-diäthylamino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester, den man durch Kondensation von Gallocyanin-methylester mit N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin erhält, mit 37%iger Schwefelsäure auf 44—45° (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 226243; *C.* **1910** II, 1260; *Frdl.* **10**, 262). — Löst sich in 50%iger Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit 37%iger Schwefelsäure auf 60—65° eine Leukoverbindung, die sich in 50%iger Schwefelsäure mit grüner Farbe löst.

**7-Dimethylamino-1.3-dioxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Oxygallaminblau** $C_{15}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 7-Dimethylamino-3-[4-diäthylamino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid beim Erwärmen mit 37%iger Schwefelsäure auf 75—80° (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 226243; *C.* **1910** II, 1260; *Frdl.* **10**, 262). — Bronzefarbene Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe, die beim Verdünnen in Gelbbraun

übergeht, löslich in 65%iger Schwefelsäure mit brauner Farbe. Die Lösung in verd. Natronlauge ist rotviolett. — Gibt eine Leukoverbindung, die sich in 65%iger Schwefelsäure mit grüner Farbe löst.

**7-Diäthylamino-1.3-dioxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid, Oxycölestinblau** $C_{17}H_{17}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Anilinocölestinblau (S. 434) mit 37%iger Schwefelsäure auf 75—80° (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 226243; *C.* 1910 II, 1260; *Frdl.* 10, 262). Beim Erwärmen von 7-Diäthylamino-3-[4-diäthylamino-anilino]-1-oxy-phenoxazon-(2)-carbonsäure-(4)-amid (S. 434) mit 37%iger Schwefelsäure oder mit 22%iger Salzsäure auf 65—70° (D., H. & Co.). — Braune Krystalle mit grünem Metallglanz. Die Lösung in Alkohol ist blau. Löslich in verd. Natronlauge mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen in Gelbbraun übergehender Farbe, in 65%iger Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Gibt eine Leukoverbindung, die sich in 65%iger Schwefelsäure mit grüner Farbe löst.

# K. Amino-sulfonsäuren.

## 1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

### a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4NS$.

**2.7-Bis-dimethylamino-phenthiazin-sulfonsäure-(x), $N^2.N^2.N^7.N^7$-Tetramethyl-leukothionin-sulfonsäure-(x), Leukomethylenblau-sulfonsäure** $C_{16}H_{19}O_3N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methylenblau und $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3175). — Gelbe Krystalle. Enthält 2 Mol Krystallwasser. Löslich in Ammoniak und in überschüssigen Säuren.

**1(?)-Nitro-2.7-bis-dimethylamino-phenthiazin-sulfonsäure-(x), $N^2.N^2.N^7.N^7$-Tetramethyl-1(?)-nitro-leukothionin-sulfonsäure-(x), Nitroleukomethylenblau-sulfonsäure** $C_{16}H_{18}O_5N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von Methylengrün (S. 416) (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3176). — Dunkelbräunliche Krystalle. Löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren.

**1(?)-Amino-2.7-bis-dimethylamino-phenthiazin-sulfonsäure-(x), Aminoleukomethylenblau-sulfonsäure** $C_{16}H_{20}O_3N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitroleukomethylenblau-sulfonsäure mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3176). — $Zn(C_{16}H_{19}O_3N_4S_2)_2$. Gelbe Krystalle.

### b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4NS$.

**6-Methyl-2-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-benzthiazol, Dehydro-thio-p-toluidin-sulfonsäure von Bayer & Co.** $C_{14}H_{12}O_3N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von saurem schwefelsaurem Dehydro-thio-p-toluidin auf 235—240° (BAYER & Co., D. R. P. 281048; *C.* 1915 I, 72; *Frdl.* 12, 141; vgl. HUBER, *Helv.* 15 [1932], 1375, 1381). — Gibt eine gelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung (B. & Co.). — Natriumsalz. Blättchen (B. & Co.).

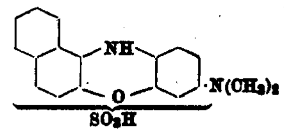
**4.6-Dimethyl-2-[5-sulfo-4-amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol, Dehydro-thio-m-xylidin-sulfonsäure von Bayer & Co.** $C_{16}H_{16}O_3N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von saurem schwefelsaurem Dehydro-thio-m-xylidin auf 240—270° (BAYER & Co., D. R. P. 281048; *C.* 1915 I, 72; *Frdl.* 12, 141; vgl. HUBER, *Helv.* 15 [1932], 1375). — Gibt eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung (B. & Co.). — Natriumsalz. Blättchen (B. & Co.).

*S. 449, Textzeile 16 v. u. statt* „-(4-amino-2-methyl-phenyl) ....“ *lies* „....(4-amino-3-methyl-phenyl)-“.

*Die neben Textzeile 16—9 v. u. stehende Formel ist durch die nebenstehende zu ersetzen.*

## c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4NS$.

**7-Dimethylamino-3.4-benzo-phenoxazin-sulfonsäure-(x), Leukomeldolablau-sulfonsäure** $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mit $NaHSO_3$-Lösung versetzte alkoh. Lösung von Meldolablau (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3176). — Fast farblose Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol sowie in Alkalien.




# 2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

**6-Methyl-2-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-benzthiazol-sulfonsäure-(5?), „Dehydro-thio-p-toluidin-disulfonsäure“** $C_{14}H_{12}O_6N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem sauren Sulfat der Dehydro-thio-p-toluidin-sulfonsäure von GREEN (*Hptw. Bd. XXVII, S. 449*) beim Erhitzen auf 275—290° (BAYER & Co., D. R. P. 281048; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 141). Beim Erhitzen der Dehydro-thio-p-toluidin-sulfonsäure von BAYER & Co. (S. 435) mit rauchender Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 281048). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigsäure-o-anisidid einen gelben Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 293333; *C.* **1916** II, 360; *Frdl.* **12**, 337). — Natriumsalz. Blättchen.

**4.6-Dimethyl-2-[5-sulfo-4-amino-3-methyl-phenyl]-benzthiazol-sulfonsäure-(5 oder 7), „Dehydro-thio-m-xylidin-disulfonsäure“** $C_{16}H_{16}O_6N_2S_3$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von saurem schwefelsaurem Dehydro-thio-m-xylidin auf 240° bis 270° (BAYER & Co., D. R. P. 281048, 293333; *C.* **1915** I, 72; **1916** II, 360; *Frdl.* **12**, 141, 333). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigsäure-asymm.-m-xylidid einen gelben Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 293333).

# L. Amino-oxy-sulfonsäuren.

**5′-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7′)** $C_{17}H_{12}O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 450*). Über Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen vgl. noch BAYER & Co., D. R. P. 276140, 276142; *C.* **1914** II, 369; *Frdl.* **12**, 356, 358.

**4-{8′-Oxy-3′.6′-disulfo-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazyl-(2)]}-3′-{5′-oxy-7′-sulfo-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazolyl-(2)]}-carbanilid** $C_{35}H_{23}O_{12}N_5S_4$, s. untenstehende Formel,

bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5′-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7′) und 8′-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-disulfonsäure-(3′.6′) beim Behandeln mit Phosgen (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Dient zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

**3.3′-Bis-{5′-oxy-7′-sulfo-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazolyl-(2)]}-thiocarbanilid** $C_{35}H_{22}O_8N_4S_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Thiophosgen auf 5′-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7′) (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Dient zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

**5′-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7′)** $C_{17}H_{12}O_4N_2S_2$, Formel I (*S. 450*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 348.

**5′-Oxy-2-{4-[3-oxy-naphthoyl-(2)-amino]-phenyl}-[naphtho-2′.1′:4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7′)** $C_{28}H_{18}O_6N_2S_2$, Formel II. *B.* Durch Kondensation der vorangehenden Verbindung mit 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in schwach sodaalkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 296560; *C.* **1917** I, 609; *Frdl.* **13**, 557). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Soda-Lösung. — Dient zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

# M. Amino-oxo-sulfonsäuren.

**Anhydro-[4-amino-1-mercapto-anthrachinon-oxim-(9)-sulfonsäure-(8)]** („Amino-anthrathiazol-sulfonsäure") $C_{14}H_8O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Chlor-4-nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(8) beim Erhitzen mit Natriumsulfid, Schwefel und wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100° (BAYER & Co., D.R.P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 745). — Löslich in Wasser mit gelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Formaldehyd in Rot übergeht. — Färbt Wolle aus saurem Bade gelb (B. & Co., D. R. P. 216306). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 255590; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 374.

# N. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

**2-[3-Sulfo-4-amino-phenyl]-benzthiazol-carbonsäure-(6)** $C_{14}H_{10}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-2-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-benzthiazol durch Behandlung mit Acetanhydrid bei 45°, Oxydation des entstandenen Acetylderivats mit Permanganat bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Magnesiumcarbonat in wäßr. Lösung und nachfolgender Verseifung mit verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 277395; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 142). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigsäure-arylamiden gelbe Azofarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 274490; *C.* **1914** I, 2080; *Frdl.* **12**, 336). — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 277395).

# VII. Hydroxylamine.

**4-Hydroxylamino-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol bezw. 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolon-(4)-oxim** $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot NH\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N:C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von $\beta$-Chlor-$\alpha$-oxy-4-methoxy-$\beta$-phenyl-propiophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 643) oder von $\alpha$-Phenyl-$\alpha'$-anisoyl-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 319) mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (Jörlander, *B.* **49**, 2790). — Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge.

# VIII. Hydrazine.

## A. Oxo-hydrazine.

## Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

### a) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

**2-Phenylhydrazino-1-thio-phenmorpholon-(3)-1-dioxyd, 2-Phenylhydrazino-sulfazon** $C_{14}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-sulfazon (S. 321) mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad oder mit Phenylhydrazin in siedendem Xylol (Claasz, *B.* **49**, 363). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 259—260° (Zers.).

$C_6H_4\begin{matrix} \!-NH-CO \\ \!-SO_2-CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

**2-Hydrazino-6-oxo-2-methyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_9H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetylanthranil (S. 282) und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (Heller, *B.* **48**, 1191). — Nadeln (aus Benzol). F: 148° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und in heißem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. Löslich in verd. Natronlauge, durch Essigsäure fällbar. — Geht beim Erwärmen mit Essigsäure auf dem Wasserbad in 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 254) über. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

$C_6H_4\begin{matrix} \!-CO-O \\ \!-NH-C(CH_3)\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$

**2-Hydrazino-4.4-dimethyl-2-phenyl-oxazolidon-(5)** $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C & \!\!-\!\!-\!\! & NH \\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5) und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (Heller, Lauth, *B.* **52**, 2302). — Nadeln (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schon bei gelindem Erwärmen, Fehlingsche Lösung erst beim Kochen.

### b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

**2-Hydrazino-2-methyl-4-benzal-oxazolidon-(5)** $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C & \!\!-\!\!-\!\! & NH \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (Heller, Lauth, *B.* **52**, 2301). — Nadeln oder derbe Krystalle (aus Alkohol). Enthält 1 Mol Krystallwasser. Wird bei 145° trübe, färbt sich bei 160° gelb, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 180°. Leicht löslich in kaltem Eisessig und in heißem Wasser, Essigester und Chloroform, schwer in Benzol und Äther. Löslich in Alkalien, durch Essigsäure fällbar. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Gibt beim Erwärmen mit Soda-Lösung Benzaldehyd und eine bei 135° schmelzende Substanz.

### c) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

**2-Hydrazino-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoylanthranil (S. 294) und Hydrazinhydrat in warmem absolutem Alkohol (HELLER, *B.* 48, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erhitzen. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Benzoylanthranilsäure. Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder 60%iger Essigsäure 3-Amino-2-phenyl-chinazolon-(4). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Kälte 2-Azido-6-oxo-2-phenyl-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin.

$C_6H_4$ <CO·O / NH·C($C_6H_5$)·NH·$NH_2$ (Formel)

### d) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

**2-Hydrazino-2-phenyl-4-benzal-oxazolidon-(5)** $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5$·CH:C—NH / OC·O·C($C_6H_5$)·NH·$NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° bis 154°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und heißem Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und in verd. Natronlauge; wird aus alkal. Lösungen durch Essigsäure oder Kohlendioxyd wieder ausgeschieden. — Reduziert FEHLINGsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Verharzt bei längerer Einw. von Natronlauge. Spaltet beim Erwärmen mit Soda-Lösung Benzaldehyd ab. — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: 124—125° (Zers.).

**2-Benzalhydrazino-2-phenyl-4-benzal-oxazolidon-(5)** $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5$·CH:C—NH / OC·O·C($C_6H_5$)·NH·N:CH·$C_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Benzaldehyd in heißem Alkohol (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2301). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich von 145° an gelb, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 220°. Leicht löslich in heißem Essigester, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Äther.

# B. Amino-oxo-hydrazine.

**2-Hydrazino-6-oxo-2-[2-amino-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthranoylanthranil (S. 425) und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2299). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in heißem Benzol und Äther. Löst sich langsam in kalter verdünnter Natronlauge. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze.

$C_6H_4$ <CO·O / NH·C($C_6H_4$·$NH_2$)·NH·$NH_2$ (Formel)

**2-Hydrazino-6-oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{16}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_4$<CO·O / NH·C($C_6H_4$·NH·CO·$CH_3$)·NH·$NH_2$. *B.* Aus 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (*Hptw. Bd. XXVII, S. 429*) und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen; wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure wieder ausgeschieden.

# IX. Azo-Verbindungen.

## A. Azoderivate der Stammkerne.

**5.5'-Dimethyl-[2.2'-azo-($\Delta^2$-thiazolin)]** $C_8H_{12}N_4S_2$ = $\begin{matrix} H_2C—N & N—CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot C\cdot N:N\cdot C\cdot S\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Bis-[5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin (S. 262) mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 266). Aus dem Mononitrosoderivat des Bis-[5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazins (S. 262) beim Kochen mit Alkohol (B., L., *J. pr.* [2] **90**, 267). — Bräunlich orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol. — Färbt sich beim Aufbewahren allmählich schwarzbraun. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol Bis-[5-methyl-thiazolidyliden-(2)]-hydrazin.

**{1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol}-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin]** $C_{25}H_{24}ON_4$ = $\begin{matrix} HC—N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol-diazoniumchlorid-(4) (S. 441) und Diäthylanilin in Alkohol (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1313, 1314). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in Salzsäure mit carminroter Farbe.

## B. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

**2-Benzolazo-sulfazon** $C_{14}H_{11}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-2-phenylhydrazono-[benzo-1.4-thiazin]-1-dioxyd, S. 321.

$C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot CH\cdot N:N\cdot C_6H_5}$

**Sulfazon-⟨7 azo 1⟩-naphthol-(2)** $C_{18}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Amino-sulfazon durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kuppeln mit $\beta$-Naphthol bei Gegenwart von Natriumacetat (CLAASZ, *B.* **49**, 361). — Bordeauxrot. Färbt Baumwolle kirschrot.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3\langle{}^{NH\cdot CO}_{SO_2\cdot CH_2}$

**4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolon-(5)** $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N\cdot HC—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-isoxazolin, S. 326.

## C. Azoderivate der Amine.

**5-Benzolazo-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol** $C_{22}H_{18}N_4S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-p-Tolylimino-5-phenylhydrazono-4-phenyl-thiazolin, S. 332.

**5-Benzolazo-2-(acetyl-p-toluidino)-4-phenyl-thiazol** $C_{24}H_{20}ON_4S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 5-Benzolazo-2-p-toluidino-4-phenyl-thiazol (S. 332) mit Acetanhydrid (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 61). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 217°.

**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-(acetyl-p-toluidino)-4-phenyl-thiazol]** $C_{24}H_{19}O_3N_5S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 61). — Dunkelrote Nadeln. Schmilzt unscharf bei 250°.

## D. Azoderivate der Oxo-amine.

**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[7-amino-sulfazon]-⟨2 azo 4⟩-[benzol-sulfon-säure-(1)]** $C_{20}H_{15}O_8N_7S_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt 7-Amino-sulfazon erst in essigsaurer Lösung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin, dann in alkal. Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure (CLAASZ, *B.* 49, 361). — Dunkelbraun. — Färbt Baumwolle dunkel gelbbraun.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(NH_2)<{NH\cdot CO \atop SO_2\cdot CH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H}$

# X. Diazo-Verbindungen.

**1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol-diazoniumhydroxyd-(2)** $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH \end{matrix}$. — Chlorid $C_{15}H_{10}ON_3\cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von 5-Phenyl-2-[2-amino-phenyl]-oxazol mit Isoamylnitrit und äther. Salzsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1311). Orangefarbene Krystalle. F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{10}ON_3\cdot Cl + AuCl_3$. Orangerotes Pulver. Schmilzt und verpufft bei 163°. — Chloroplatinat. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich.

**1-[5-Phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol-diazoniumhydroxyd-(4)** $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH \end{matrix}$. — Chlorid. *B.* Beim Diazotieren von 5-Phenyl-2-[4-amino-phenyl]-oxazol in salzsaurer Lösung (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1313). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 153—155°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur. Geht beim Auflösen in konz. Kalilauge in ein krystallinisches Isodiazotat über.

# XI. C-Arsen-Verbindungen.

**Benzoxazolon-arsonsäure-(5)** $C_7H_6O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in verd. Natronlauge mit einer Lösung von Phosgen in Toluol (FARGHER, *Soc.* 115, 991). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol.

$(HO)_2OAs\cdot C_6H_3<{NH \atop O}>CO$

**5.5'-Arsenobenzoxazolon** $C_{14}H_8O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Benzoxazolon-arsonsäure-(5) mit $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in verd. Natronlauge (FARGHER, *Soc.* 115, 991). — Gelbliches, körniges Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln sowie in Soda-Lösung, leicht löslich in wäßr. Natronlauge. — Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

$OC<{NH \atop O}>C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_3<{NH \atop O}>CO$

# 18. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 2 O, 1 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}O_2N$.

**1. Dihydro-1.3.5-dioxazin** $C_3H_7O_2N = H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}NH$.

**[Dihydro-1.3.5-dioxazinyl-(5)]-essigsäure**, Triformalglycin $C_5H_9O_4N = H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* 131 [1923], 20; B., ENSSLIN, *H.* 145 [1925], 194, 200; KRAUSE, *H.* 150 [1925], 306. — *B.* Das Kupfersalz entsteht bei 15-stdg. Erwärmen von 3 g Glycin-kupfer mit 20 cm³ 30%iger Formaldehyd-Lösung auf 50—52° (B., E.; vgl. K., *B.* 51, 148, 546). — $Cu(C_5H_8O_4N)_2$ (bei 78° im Vakuum) (B., E.).

**Äthylester** $C_7H_{13}O_4N = H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Glycinäthylesters durch Behandeln mit konz. wäßriger Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur und Zerlegung des Reaktionsprodukts mit etwas weniger als der berechneten Menge 4n-Natronlauge (BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* 131 [1923], 22; vgl. KRAUSE, *B.* 51, 1557). — Schwach basisch riechendes Öl. Unter 1 mm Druck ohne erhebliche Zersetzung destillierbar (Bad 98—100°) (B., J., SCH.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien; bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak entsteht Triformalglycinamid (B., J., SCH.).

**Amid** $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Triformalglycin-äthylester beim Behandeln mit starkem wäßr. Ammoniak (BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* 131 [1923], 26; vgl. KRAUSE, *B.* 51, 1565). — Blättchen (aus Wasser bei 0°) (B., J., SCH.). F: 140° (B., J., SCH.). — Wird durch heißes Wasser verändert (B., J., SCH.).

**2. 2.4.6-Trimethyl-dihydro-1.3.5-dioxazin, Paraldimin** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot HC{<}{}^{O\cdot CH(CH_3)}_{O\cdot CH(CH_3)}{>}NH$.

**2.4.6-Trimethyl-dihydro-1.3.5-dithiazin, Thioacetaldin, Acetothialdin, Thialdin** $C_6H_{13}NS_2 = CH_3\cdot HC{<}{}^{S\cdot CH(CH_3)}_{S\cdot CH(CH_3)}{>}NH$ *(S. 461)*. Liefert bei Einw. von lebender Hefe oder von zellfreiem Hefesaft Äthylmercaptan (NEUBERG, NORD, *B.* 47, 2264; *Bio. Z.* 67, 47).

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-9}O_2N$.

**1. 6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1.2-Dihydro-norhydrastinin, Norhydrohydrastinin** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Homopiperonylamin in geringer Menge beim Erwärmen mit Methylal und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, GAMS, *B.* 44, 2042; PI., D. R. P.

H₂C(O)(O) … CH₂ CH₂ NH CH₂

241425; *C.* **1912** I, 177; *Frdl.* **10**, 1185; vgl. DECKER, BECKER, *A.* **395**, 344; HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **125** [1924], 1700), in guter Ausbeute beim Erhitzen mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 130° (D., B., *A.* **395**, 358; vgl. H., PE., R.). Man behandelt Homopiperonylamin mit dem durch Sättigen von 40%iger Formaldehyd-Lösung mit Chlorwasserstoff und Evakuieren erhältlichen Gemisch („Chlormethylalkohol", vgl. *Hptw. Bd. I, S. 580*) und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **29**, 205, 206; *C.* **1919** I, 953). Aus Methylen-homopiperonylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 768) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (D., B., *A.* **395**, 352; D., D. R. P. 257138, 270859; *C.* **1913** I, 1154; **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 1001, 1004). Aus Norhydrastinin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol oder mit Natriumamalgam (D., B., *A.* **395**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—83° (D., B.; H., PE., R.). Mäßig löslich in Wasser, leicht in Benzol (D., B.). — Absorbiert an der Luft Kohlendioxyd unter Bildung eines krystallinischen Salzes vom Schmelzpunkt 114—115° (korr.) (Zers.) (D., B.; D., D. R. P. 257138). Beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Benzol erhält man das Hydrojodid des Hydrohydrastinins (D., B., *A.* **395**, 354; D., D. R. P. 270859). Liefert bei kurzem Kochen mit 1 Mol Dimethylsulfat in Benzol neben einem Öl eine Verbindung vom Schmelzpunkt 135—137°; beim Versetzen dieses Reaktionsgemisches mit Natriumdicarbonat erhält man Hydrohydrastinin (s. u.) und wenig Hydrohydrastinin-hydroxymethylat (in Form des Pikrats isoliert) (s. u.) (D., B., *A.* **395**, 355). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130° salzsaures Hydrohydrastinin (D., B., *A.* **395**, 359). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit 2-Nitro-benzoylchlorid und Kalilauge erhält man 2-[2-Nitro-benzoyl]-norhydrohydrastinin (S. 444) (H., PE., R.; vgl. PI., G.). — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 274—276° (D., B., *A.* **395**, 352; D., D. R. P. 257138), 274—275° (H., PE., R.). Leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in verd. Alkohol, schwer in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (D., B.). — $C_{10}H_{11}O_2N + HBr$. F: 256—258° (D., B., *A.* **395**, 353). Leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (D., B.). — Chloroplatinat. Rötliche Prismen. F: 218—220° (PI., G.). — Pikrat $C_{10}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 231° (Zers.) (D., B., *A.* **395**, 353; D., D. R. P. 257138). Leicht löslich in siedendem Alkohol (D., B.).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrohydrastinin** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 464)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Homopiperonylamins oder des Methyl-homopiperonylamins beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 120—130° (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 358, 359; D., D. R. P. 281546; *C.* **1915** I, 231; *Frdl.* **12**, 755). Aus Homopiperonylamin oder aus Methyl-homopiperonylamin beim Erhitzen mit Paraformaldehyd auf 100—130° oder beim Kochen mit Paraformaldehyd in Xylol (D., D. R. P. 281547; *C.* **1915** I, 231; *Frdl.* **12**, 756). Aus Methyl-methoxymethyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol (MERCK, D. R. P. 280502; *C.* **1915** I, 27; *Frdl.* **12**, 760). Aus Norhydrohydrastinin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Benzol (D., BE., *A.* **395**, 354; D., D. R. P. 270859; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 1004) oder bei kurzem Kochen mit Dimethylsulfat in Benzol (D., BE., *A.* **395**, 355). Aus dem Hydrochlorid des Norhydrohydrastinins beim Erhitzen mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130° (D., BE., *A.* **395**, 359). Aus Hydrokotarnin (S. 454) beim Behandeln mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol, neben anderen Produkten (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1601). — Nadeln. F: 61—62° (korr.) (P., R.), 66° (D., BE., *A.* **395**, 359). $Kp_{752}$: 301—303° (D., BE., *A.* **395**, 359). — Gibt bei Einw. von Natrium und Isoamylalkohol 2-Methyl-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 207) (P., R., *Soc.* **101**, 1607). Beim Erwärmen mit Jod in Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat erhält man das Jodid des Hydrastinins (S. 447) (BAYER & Co., D. R. P. 267272; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 1004). Liefert bei der Einw. von Bromcyan in absol. Äther Methyl-[4.5-methylendioxy-2-brommethyl-β-phenäthyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) und 2-Methyl-2-{6-[β-(methyl-cyan-amino)-äthyl]-piperonyl}-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumbromid (S. 444) (v. BRAUN, *B.* **49**, 2626). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. F: 276—278° (unkorr.) (D., BE., *A.* **395**, 358). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416. — $C_{11}H_{13}O_2N + HI$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 240—242° (unkorr.) (D., BE., *A.* **395**, 358). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., BE., *A.* **395**, 355). — $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220—222° (unkorr.) (Zers.) (D., BE., *A.* **395**, 356, 358). Schwer löslich in Alkohol (D., BE.). — Pikrat $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 175—176° (unkorr.) (D., BE., *A.* **395**, 358). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (D., BE., *A.* **395**, 356).

**2.2-Dimethyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Hydrohydrastinin-hydroxymethylat** $C_{12}H_{17}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH}$ *(S. 464)*. *B.* Das Pikrat entsteht in geringer Menge neben Hydrohydrastinin bei kurzem

Kochen von 1 Mol Norhydrohydrastinin mit 1 Mol Dimethylsulfat in Benzol, Behandeln mit Natriumdicarbonat, Ausäthern und Versetzen mit Essigsäure und alkoh. Pikrinsäure (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 357). — Pikrat. Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 145—147° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**2-Äthyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Äthyl-norhydrohydrastinin** $C_{12}H_{15}O_2N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot C_2H_5}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des Äthyl-homopiperonylamins beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 130° (DECKER, D. R. P. 281546; *C.* **1915** I, 231; *Frdl.* **12**, 755). Aus Methoxymethyl-äthyl-homopiperonyl-amin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 767) in mäßig starker Salzsäure beim Eindampfen auf dem Wasserbad (MERCK, D. R. P. 280502; *C.* **1915** I, 27; *Frdl.* **12**, 760). Aus Norhydrohydrastinin beim Erhitzen mit Äthyljodid in Benzol auf 100° (D., D. R. P. 281213; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 757). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 250—252° (M.). — Pikrat. F: 146—147° (D., D. R. P. 281213, 281546). Schwer löslich in Benzol und Alkohol (D.).

**2-Benzyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Benzyl-norhydrohydrastinin** $C_{17}H_{17}O_2N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Norhydrohydrastinin beim Erhitzen mit Benzylchlorid in Benzol auf 100° (DECKER, D. R. P. 281213; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 757). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 68—69°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). F: 254—255°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Schwer löslich in kalter 5%iger Salzsäure. — Pikrat. Dunkelgelbe Stäbchen (aus Benzol). F: 187° bis 189°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

**2-[2-Nitro-benzoyl]-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-[2-Nitro-benzoyl]-norhydrohydrastinin** $C_{17}H_{14}O_5N_2 = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Norhydrohydrastinins beim Behandeln mit 2-Nitro-benzoylchlorid und Kalilauge (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **125** [1924], 1700; vgl. PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° bis 161° (H., PE., *Soc.* **127** [1925], 1453 Anm.). Kondensation mit Opiansäuremethylester: H., PE., R.

**2-Methyl-2-{6-[β-(methyl-cyan-amino)-äthyl]-piperonyl}-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd** $C_{22}H_{27}O_5N_3$, s. untenstehende Formel. — Bromid $C_{22}H_{26}O_4N_3\cdot Br$. *B.* Aus Hydrohydrastinin und Methyl-[4.5-methylendioxy-2-brommethyl-β-phenäthyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) in wenig Chloroform; entsteht auch unmittelbar aus Hydrohydrastinin und Bromcyan in absol. Äther (v. BRAUN, *B.* **49**, 2626). F: 165°.

$$H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-N(CH_3)(OH)}\ \ {NC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \atop CH_2\cdot}C_6H_2\langle{O \atop O}\rangle CH_2$$

## 2. Stammkerne $C_{11}H_{13}O_2N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6.7-Methylendioxy-tetrahydro-chinaldin*** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.7-Methylendioxy-chinaldin (S. 450) beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 435). — Krystalle (aus Methanol, Äther oder Aceton). F: 44—45°. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid, Dichromat oder Ferricyanid eine zunächst grüne, dann blutrote Färbung.

$$H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2-CH_2 \atop NH-CH\cdot CH_3}$$

**N-Methyl-derivat** $C_{12}H_{15}O_2N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2-CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei gelindem Erwärmen von 6.7-Methylendioxy-tetrahydrochinaldin mit Methyljodid (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 436). — $C_{12}H_{15}O_2N + HI$. Krystalle. F: 176—177°.

**N-Nitroso-derivat** $C_{11}H_{12}O_3N_2 = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2-CH_2 \atop N(NO)\cdot CH\cdot CH_3}$. Gelbe Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 85—86° (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 436).

2. ***6.7-Methylendioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Methyl-norhydrohydrastinin*** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Äthyliden-homopiperonylamin in Benzol und Erwärmen auf 80° (DECKER, D. R. P. 257138; *C.* 1913 I, 1154; *Frdl.* 11, 1001). — Hydrochlorid. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 195—200°. Unlöslich in Benzol. — Pikrat. F: 110° bis 115°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol.

$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3$ (ring with $CH_2$—$CH_2$—NH—CH($CH_3$))

**6.7-Methylendioxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Methyl-hydrohydrastinin** $C_{12}H_{15}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastininchlorid beim Behandeln mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2357). — Gelbliches Öl. — $C_{12}H_{15}O_2N+HI$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 227°.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}O_3N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{13}H_{18}O_2N\cdot I$. Tafeln (aus Wasser). F: 229—230° (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2357).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-nitromethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Nitromethyl-hydrohydrastinin, Anhydrohydrastininnitromethan** $C_{12}H_{14}O_4N_2 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_2\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastinin beim Kochen mit Nitromethan in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* 99, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° bis 122°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther. Zeigt in salzsaurer Lösung blaugrüne Fluorescenz. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°.

3. ***6.7-Methylendioxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 3-Methyl-norhydrohydrastinin*** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Methoxymethyl-[β-(3.4-methylendioxy-phenyl)-isopropyl]-amin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) beim Erwärmen mit Salzsäure (MERCK, D. R. P. 280502; *C.* 1915 I, 27; *Frdl.* 12, 760; vgl. ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 29, 202; *C.* 1919 I, 953). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 52—55° (M.), 57—58° (R.). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd auf 130° 3-Methyl-hydrohydrastinin (R.). — $C_{11}H_{13}O_2N+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232° (R.), 238° (M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (R.). — Hydrojodid. Blättchen (aus Wasser). F: 215—217° (R.).

$H_2C{<}^{O}_{O}{>}$ (ring with $CH_2$—CH·$CH_3$—NH—$CH_2$)

**6.7-Methylendioxy-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 3-Methyl-hydrohydrastinin** $C_{12}H_{15}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH_2\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Methyl-norhydrohydrastinins beim Erhitzen mit Formaldehyd auf 130° (ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 29, 203; *C.* 1919 I, 953). — F: 85—87°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder mit Jod in Alkohol in Gegenwart von Kaliumacetat 3-Methyl-hydrastinin (S. 449). — Hydrochlorid. F: 230—232°. — Hydrojodid. F: 240°. — Perchlorat. Nadeln. F: 215°.

3. **6.7-Methylendioxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Äthyl-norhydrohydrastinin** $C_{12}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C{<}^{O}_{O}{>}$ (ring with $CH_2$—$CH_2$—NH—CH($C_2H_5$))

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Äthyl-hydrohydrastinin** $C_{13}H_{17}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastininchlorid beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2357). — Tafeln (aus Ligroin). F: 70—71°.

## 4. Stammkerne $C_{13}H_{17}O_2N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Propyl-norhydrohydrastinin*** $C_{13}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C{<}^{O}_{O}{>}$ (ring with $CH_2$—$CH_2$—NH—CH($CH_2\cdot C_2H_5$))

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Propyl-hydrohydrastinin** $C_{14}H_{19}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastininchlorid beim Behandeln mit

überschüssigem Propylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2358). — Öl. — $C_{14}H_{19}O_2N + HI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 185—186°. — $2C_{14}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rhomben (aus Alkohol + verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 230°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{23}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{15}H_{22}O_2N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 168—169° (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2358).

2. ***6.7-Methylendioxy-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Isopropyl-norhydrohydrastinin*** $C_{13}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH(CH(CH_3)_2) - NH}$

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Isopropyl-hydrohydrastinin** $C_{14}H_{19}O_2N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Analog 1-Propyl-hydrohydrastinin (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2358). — Öl. — $C_{14}H_{19}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{19}O_2N + HI$. Tafeln (aus Alkohol + etwas schwefliger Säure). F: 217—218°. — $2C_{14}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). F: 223°. — Pikrat $C_{14}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 143—145°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{23}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{15}H_{22}O_2N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220° (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2359).

## 5. Stammkerne $C_{14}H_{19}O_2N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-butyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Butyl-norhydrohydrastinin*** $C_{14}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) - NH}$

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-butyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Butyl-hydrohydrastinin** $C_{15}H_{21}O_2N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Analog 1-Propyl-hydrohydrastinin (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2359). — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol + verd. Salzsäure). F: 222—223°. — Pikrat $C_{15}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 147° bis 148°.

Hydroxymethylat $C_{16}H_{25}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{16}H_{24}O_2N\cdot I$. Plättchen (aus Alkohol). F: 205—206° (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2359).

2. ***6.7-Methylendioxy-1-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Isobutyl-norhydrohydrastinin*** $C_{14}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH(CH_2\cdot CH(CH_3)_2) - NH}$

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Isobutyl-hydrohydrastinin** $C_{15}H_{21}O_2N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Analog 1-Propyl-hydrohydrastinin (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2359). — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol + verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 220°. — Pikrat $C_{15}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Methanol und Äther). F: 130°.

Hydroxymethylat $C_{16}H_{25}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{16}H_{24}O_2N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 197—198° (FREUND, LEDERER, *B.* 44, 2359).

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-11}O_2N$.

### 1. Stammkerne $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***6.7 - Methylendioxy - 3.4 - dihydro - isochinolin, Norhydrastinin*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Formyl-homopiperonylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 768) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol, Toluol oder Xylol, neben phosphorsaurem Homopiperonylamino-malonsäure-bis-homopiperonylamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 770) (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 300, 315; D., D. R. P. 245095; *C.* **1912** I, 1267; *Frdl.* **10**, 1187) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 100° (D., D. R. P. 234850; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1186). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 90—91° (D., K., H., B., *A.* **395**, 316; D., D. R. P. 234850). Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (D., K., H., B., *A.* **395**, 316). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Ligroin und Petroläther; leicht löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz (D., K., H., B., *A.* **395**, 316; D., D. R. P. 234850). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen über Weinrot in violettstichig Dunkelrot übergeht (D., K., H., B., *A.* **395**, 316). — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid das Jodid des Hydrastinins (D., *A.* **395**, 324; D. R. P. 234850). — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Gelbe Krystalle. F: 192° (D., K., H., B., *A.* **395**, 316). Sehr leicht löslich in Wasser (D., K., H., B.). — $2C_{10}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 180° dunkel und schmilzt gegen 240° unter Zersetzung (D., K., H., B., *A.* **395**, 317). — Pikrat $C_{10}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 237—238° (D., K., H., B., *A.* **395**, 316; D., D. R. P. 234850). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform (D., K., H., B., *A.* **395**, 317, 318).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, Norhydrastinin-hydroxymethylat bezw. 2-Methyl-1-oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin bezw. 6-[β-Methylamino-äthyl]-piperonal** $C_{11}H_{13}O_3N$, Formel I

I. II. III.

bezw. II bezw. III, **Hydrastinin** *(S. 465)*. Die Konstitution der Base entspricht den Formeln I bezw. II bezw. III, die der Salze der Formel I. — *B.* Aus N-Methyl-N-formyl-homopiperonylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 769) beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol oder Toluol (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 336; D., D. R. P. 267699; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 999). Das Jodid entsteht aus Norhydrastinin (s. o.) und Methyljodid (D., *A.* **395**, 324; D. R. P. 234850; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1186); aus Hydrohydrastinin (S. **443**) durch Oxydation mit Jod in Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 267272; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 1004; vgl. ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **29**, 206; *C.* **1919** I, 953). Das methylschwefelsaure Salz erhält man aus Norhydrastinin (s. o.) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Toluol bei 100° (D., *A.* **395**, 323) oder beim Kochen mit Dimethylsulfat in Xylol (D., D. R. P. 234850). Aus 1-[3.4-Dimethoxy-2-benzyl-benzyl]-hydrohydrastinin (S. 501) (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 114; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008) oder aus des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503) (FR., FLEISCHER, *A.* **397**, 35; FR., D. R. P. 241136; *C.* **1912** I, 176; *Frdl.* **10**, 1199) oder aus des-N-Methyl-1-benzyl-4-methyl-tetrahydroberberin (S. 505) (FR., FL., *A.* **409**, 224) beim Erwärmen mit Natriumdichromat in Essigsäure auf 90°. Aus 1-Piperonyl-norhydrastinin (S. 563) durch Methylierung und Reduktion und nachfolgende Oxydation des nicht näher beschriebenen 1-Piperonyl-hydrohydrastinins (D., *A.* **395**, 326; *Ch. Z.* **35**, 1077). — F: 116° (D., *A.* **395**, 322), 115—116° (BAY. & Co.).

Gibt beim Kochen mit Nitromethan in Methanol Anhydrohydrastininnitromethan (S. **445**) (HOPE, R. ROBINSON, *Soc.* **99**, 2136). Beim Kochen mit 2.4-Dinitro-toluol in Methanol entsteht Anhydrohydrastinin-[2.4-dinitro-toluol] (S. 451) (H., ROB.). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung erhält man Dianhydrodihydrastinin (Syst. No. 4669) (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **105**, 1460). Gibt beim Schütteln mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung in Äther 1-Cyan-hydrohydrastinin (S. 542) (KAUFMANN, *B.* **51**, 120). Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid 1-Methyl-hydrohydrastinin (S. 445); reagiert analog mit anderen Organomagnesiumverbindungen (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2357). Beim Behandeln mit

dem Reaktionsprodukt aus Äthylenbromid[1]) und Magnesium in absol. Äther zuletzt auf dem Wasserbad entsteht Bihydrohydrastinin (Syst. No. 4669) und Isobihydrohydrastinin (Syst. No. 4669) (FR., SHIBATA, *B.* **45**, 857). — Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von 2.4.6-Trinitro-phenol, 2.4.6-Trinitro-m-kresol, 2.4.6-Trinitro-resorcin, Trinitrophloroglucin und 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6): ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* **49**, 340, 347; mit Hilfe von Pikrolonsäure: MAYRHOFER, *C.* **1914** II, 736; mit Hilfe von Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kaliumferrocyanid, Jodkaliumjodid und 4-Nitro-phenylpropiolsäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 199. Über Farb- und Fällungs-Reaktionen vgl. REICHARD, *P. C. H.* **52**, 1253.

Chlorid $C_{11}H_{12}O_2N \cdot Cl$. Ist auch in reinstem Zustand goldgelb (DECKER, *A.* **395**, 324). Die wäßrige und die alkoholische Lösung fluorescieren blauviolett (D., *A.* **395**, 323). Beeinflussung der Oberflächenspannung und der physiologischen Wirkung durch wäßr. Lösungen von Natriumcarbonat: TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 114. — Jodid $C_{11}H_{12}O_2N \cdot I$. Gelbe Tafeln oder Nadeln. F: 234° (D., *A.* **395**, 324), 233—234° (BAYER & Co., D. R. P. 267272; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 1004). Fast unlöslich in Alkohol (BAY. & Co.). — Chlorat. Gelbe Spieße. Schwer löslich (D., *A.* **395**, 324). — Methylschwefelsaures Salz $C_{11}H_{12}O_2N \cdot O \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 117—119° (D., *A.* **395**, 324; D. R. P. 234850; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1186). Ist hygroskopisch (D., *A.* **395**, 323). Unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser (D., D. R. P. 234850). Die Lösungen fluorescieren stark (D., *A.* **395**, 324; D. R. P. 234850). — Pikrat $C_{11}H_{12}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 173° (D., *A.* **395**, 323; D., BECKER, *A.* **395**, 337; D., D. R. P. 267699; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 999). Schwer löslich in Alkohol (D., *A.* **395**, 323; D. R. P. 267699), unlöslich in Benzol (D., *A.* **395**, 323). Unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung (D., *A.* **395**, 323).

**2-Äthyl-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, Norhydrastinin-hydroxyäthylat** $C_{12}H_{15}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH : N(C_2H_5) \cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen, „N-Äthyl-norhydrastinin". *B.* Aus N-Äthyl-N-formyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 339; D., D. R. P. 267699; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 1000). Das Jodid entsteht aus Norhydrastinin beim Behandeln mit Äthyljodid in Alkohol (D., *A.* **395**, 325; D. R. P. 249723; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 998). Das äthylschwefelsaure Salz bildet sich aus Norhydrastinin beim Kochen mit Diäthylsulfat in Benzol (D., *A.* **395**, 325). — Gelbes, krystallinisch erstarrendes Öl (D., B., *A.* **395**, 339). — Jodid $C_{12}H_{14}O_2N \cdot I$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 222° (D., *A.* **395**, 325). Physiologische Wirkung: D., D. R. P. 249723. — Chloroplatinat. Hellbraune Prismen. F: 195—197° (Zers.) (D., B.; D., D. R. P. 267699). Schwer löslich in Alkohol (D., B.; D., D. R. P. 267699). — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175° (D., *A.* **395**, 325; D., B.; D., D. R. P. 267699). Mäßig löslich in heißem Alkohol (D., B.; D., D. R. P. 267699).

**2-Benzyl-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, Norhydrastinin-hydroxybenzylat** $C_{17}H_{17}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH : N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH}$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Norhydrastinin und Benzylchlorid in Alkohol bei 50° (DECKER, *A.* **395**, 326; D. R. P. 249723; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 998). — Chlorid $C_{17}H_{16}O_2N \cdot Cl$. Hellgelbe, schwach hygroskopische Krystalle. F: 215°. — Physiologische Wirkung: D., D. R. P. 249723.

2. ***5.6-Methylendioxy-2-methyl-indol*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Acetamino-safroldibromid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 770) beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1969). — Nadeln (aus Petroläther). F: 152°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Petroläther. — Kondensiert sich mit Kotarnin zu Anhydro-kotarnin-[5.6-methylendioxy-2-methyl-indol] (Syst. No. 4669). — Färbt einen Fichtenspan in Gegenwart von alkoh. Salzsäure rot. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle$ [Benzolring] CH / NH—C·CH₃

## 2. Stammkerne $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. ***4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-phenyl-oxazolin*** $C_{11}H_{11}O_2N = O\langle{}^{CH_3 \cdot C — N}_{CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Diacetylmonoxim und Benzaldehyd beim Schütteln in konz. Salzsäure (DIELS,

[1]) Über das aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende sogenannte [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid (*Hptw. Bd. IV, S. 663*) vgl. MEISENHEIMER, *B.* **61** [1928], 720.

RILEY, *B.* **48**, 903). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser); verliert das Krystallwasser allmählich an der Luft. Schmilzt wasserhaltig bei 58—62°, wasserfrei bei 100—101°. Die wasserfreie Verbindung ist lichtempfindlich. Schwer löslich in Äther, Petroläther und kaltem Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bildet mit Mineralsäuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden. — Beim Kochen mit Zinkstaub in Wasser erhält man 4.5-Dimethyl-2-phenyl-oxazol (S. 219). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 100° N-Phenyl-N′-[α-oxy-α-methyl-acetonyl]-benzamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 200).

2. ***6.7-Methylendioxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin, 1-Methyl-norhydrastinin*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des Piperonylacetons bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Benzol oder von Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol, neben anderen Produkten (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, *B.* **49**, 680, 682). Aus N-Acetyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Toluol und Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 1190; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 300, 317). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92° (KAU., R.). Löslich in Säuren; bei großer Verdünnung fluorescieren diese Lösungen intensiv blau (KAU., R.). — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 242° (KAU., R.). — Perchlorat. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (KAU., R.). — Sulfat. Krystalle (KAU., R.). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 232° (B. & Co.; D., KR., H., BE.).

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle$[Benzolring]$\langle{}^{CH_2-CH_2}_{C(CH_3)=N}$

**Hydroxymethylat, 1-Methyl-hydrastinin** $C_{12}H_{15}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{C(CH_3):N(CH_3)\cdot OH}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-norhydrastinin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 1190). — Chlorid $C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 232° (B. & Co.; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 317). — Jodid $C_{12}H_{14}O_2N\cdot I$. Gelbe Blätter oder Nadeln. F: 257° (B. & Co.; D., K., H., BE.).

**Hydroxybenzylat** $C_{18}H_{19}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{C(CH_3):N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH}$. — Chlorid $C_{18}H_{18}O_2N\cdot Cl$. *B.* Aus 1-Methyl-norhydrastinin und Benzylchlorid in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 1190; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 317). Gelbe Nadeln. F: 246° (D., K., H., BE.), 248° (B. & Co.).

**[2.3-Dimethoxy-hydroxybenzylat]** $C_{20}H_{23}O_5N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{C(CH_3):N[CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Methyl-norhydrastinin und 2.3-Dimethoxy-benzylchlorid (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* **51**, 124). — Rotes Öl. — Liefert bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN N-[2.3-Dimethoxy-benzyl]-N-[4.5-methylendioxy-2-acetyl-β-phenäthyl]-benzamid (?) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 785). — Jodid. Krystallinisches Pulver. — Perchlorat. Schwer löslich. — Pikrat. F: 223—225°.

3. ***6.7-Methylendioxy-3-methyl-3.4-dihydro-isochinolin, 3-Methyl-norhydrastinin*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Formyl-β-[3.4-methylendioxy-phenyl]-isopropylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Toluol (MERCK, D. R. P. 279194; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 758). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60—61°. $Kp_{4,5}$: 140—142°.

$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle$[Benzolring]$\langle{}^{CH_2-CH\cdot CH_3}_{CH=N}$

**Hydroxymethylat, 3-Methyl-hydrastinin** $C_{12}H_{15}O_3N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH:N(CH_3)\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Methyl-N-formyl-β-[3.4-methylendioxy-phenyl]-isopropylamin beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (MERCK, D. R. P. 279194; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 759). Aus 3-Methyl-hydrohydrastinin bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder mit Jod in Alkohol in Gegenwart von Kaliumacetat (ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **29**, 203; *C.* **1919** I, 953). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106° (M.), 107—108° (R.). Löslich in Salzsäure mit goldgelber Farbe (R.). — Jodid $C_{12}H_{14}O_2N\cdot I$. Gelbe Blättchen. F: 210—212° (R.). — Perchlorat $C_{12}H_{14}O_2N\cdot ClO_4$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 212° (R.), 215—216° (M.).

Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}O_3N = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH \cdot CH_3}{CH : N(C_2H_5) \cdot OH}$. — Jodid $C_{13}H_{16}O_2N \cdot I$. *B.* Aus 3-Methyl-norhydrastinin beim Erhitzen mit Äthyljodid in Äther auf 100° (MERCK, D. R. P. 279194; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 759). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. **6.7-Methylendioxy-2-methyl-chinolin, 6.7-Methylendioxy-chinaldin** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 466*). *B.* Aus [6-Nitro-α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-aceton beim Schütteln mit Zinkstaub in Salzsäure + Essigsäure und nachfolgenden Aufkochen des Reaktionsgemisches (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 434). — F: 150°. $Kp_{743}$: 306—308°. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in Benzol, Alkohol, Methanol, Essigsäure und Essigester. — Bräunt sich an der Luft. Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol 6.7-Methylendioxy-tetrahydrochinaldin (S. 444).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{13}O_3N = C_{11}H_9O_2N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 6.7-Methylendioxy-chinaldin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 434). — Chlorid $C_{12}H_{12}O_2N \cdot Cl$. Gelbliche Krystalle. F: 265—266°. — Jodid $C_{12}H_{12}O_2N \cdot I$. Braune Nadeln (aus Methanol). F: 277—278°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 193° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

2. **6.7-Methylendioxy-2.3-dimethyl-chinolin** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Acetamino-safrol beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1968). — Gelbliches Öl. — Über die Salze vgl. F., R., *Soc.* **105**, 1969. — Pikrat $C_{12}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 170° (Zers.).

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-15}O_2N$.

**2-α-Furyl-benzoxazol** $C_{11}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-α-Furyl-benzthiazol $C_{11}H_7ONS = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}{>}C \cdot C_4H_3O$. *B.* Aus 2-Amino-phenylmercaptan und Furfurol in Eisessig (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3082). — Farblose, nach Geranien riechende Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 105° (korr.).

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. **4.5-Diphenyl-1.2.3-dioxazol** $C_{14}H_{11}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot C \text{——} NH}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot O}$.

3.4.5-Triphenyl-1.2.3-oxthiazol-2-oxyd, 3.4.5-Triphenyl-oxasulfinazol $C_{20}H_{15}O_2NS = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_5}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot S : O}$. *B.* Aus ms-Anilino-desoxybenzoin beim Behandeln mit Thionylchlorid in Pyridin + Toluol (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997). — Gelbes Krystallpulver (aus Petroläther oder Alkohol). F: 128°. Mäßig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird durch konz. Schwefelsäure smaragdgrün gefärbt. — Gibt mit siedender konzentrierter Kalilauge ms-Anilino-desoxybenzoin zurück.

3-m-Tolyl-4.5-diphenyl-1.2.3-oxthiazol-2-oxyd, 3-m-Tolyl-4.5-diphenyl-oxasulfinazol $C_{21}H_{17}O_2NS = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot S : O}$. *B.* Aus ms-m-Toluidino-desoxybenzoin und Thionylchlorid in Pyridin + Toluol (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1998). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 102°.

3-p-Tolyl-4.5-diphenyl-1.2.3-oxthiazol-2-oxyd, 3-p-Tolyl-4.5-diphenyl-oxasulfinazol $C_{21}H_{17}O_2NS = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}{C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot S : O}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1998). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol oder Petroläther). F: 134°.

**2. 6.7-Methylendioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenyl-norhydrohydrastinin** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintropfen einer Benzol-Lösung von Benzal-homopiperonylamin in warme konzentrierte Salzsäure unter Rühren (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 347). Entsteht in geringer Menge aus Benzal-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (D., B.; D., D. R. P. 257138; *C.* **1913** I, 1154; *Frdl.* **11**, 1002). Aus 1-Phenyl-norhydrastinin (S. 452) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol unter Zusatz von Eisessig (D., B., *A.* **395**, 349). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (D., B.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (D., B.). — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$. Blättchen. F: 309—311° (unkorr.) (D., B.). Mäßig löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (D., B.). — Nitrat. Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure (D., B.). — Pikrat $C_{16}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 169—170° (Zers.) (D., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol (D., B.).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenyl-hydrohydrastinin** $C_{17}H_{17}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastinin und Phenylmagnesiumbromid (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2358). Aus salzsaurem 1-Phenyl-norhydrohydrastinin beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130° (DECKER, D. R. P. 281213; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 757). — Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 83—85° (D.), ca. 88° (F., L.). Die wasserfreie Base stellt ein gelbliches, hygroskopisches Öl dar (D.; F., L.). — Pikrat. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in siedendem Alkohol (D.).

**2-Äthyl-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Äthyl-1-phenyl-norhydrohydrastinin** $C_{18}H_{19}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(C_6H_5)\cdot N\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Äthyl-homopiperonylamin und Benzaldehyd beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (DECKER, D. R. P. 281546; *C.* **1915** I, 231; *Frdl.* **12**, 756). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Äthyl-homopiperonylamin und Benzaldehyd und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 150° (D.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt oberhalb 320° unter Zersetzung. Mäßig löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol.

**3. 6.7-Methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Benzyl-hydrohydrastinin** $C_{18}H_{19}O_2N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastininchlorid und Benzylmagnesiumchlorid (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2360). — Öl. — $C_{18}H_{19}O_2N + HCl + C_2H_6O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. — $C_{18}H_{19}O_2N + HBr + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 187—188°. — $C_{18}H_{19}O_2N + HI$. Tafeln (aus Alkohol). F: 195—196°. — $C_{18}H_{19}O_2N + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 185° bis 189°. — $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). Zersetzt sich bei 224°. — Pikrat $C_{18}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 178—180°.

**Hydroxymethylat** $C_{19}H_{23}O_3N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2OH}$. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 245° (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2360). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Methanol, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton und Chloroform.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[2.4-dinitro-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2.4-Dinitro-benzyl]-hydrohydrastinin, Anhydro-hydrastinin-[2.4-dinitro-toluol]** $C_{18}H_{17}O_6N_3 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastinin und 2.4-Dinitro-toluol beim Kochen in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2137). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Methanol). F: 143—144°. Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Essigsäure wieder in Hydrastinin und 2.4-Dinitro-toluol. — Hydrochlorid. Gelbliche Prismen (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbliche Prismen. F: 172—173°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. **6.7-Methylendioxy-1-phenyl-3.4-dihydro-isochinolin, 1-Phenyl-norhydrastinin** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzoyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* 10, 1189; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 315). — Prismen (aus Alkohol), Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 141° (D., K., H., BE.), 142—143° (B. & Co.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol unter Zusatz von Eisessig 1-Phenyl-norhydrohydrastinin (S. 451) (D., BE., *A.* **395**, 349). — **Pikrat** $C_{16}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188—190° (D., K., H., BE.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol (D., K., H., BE.).

[Formel: $H_2C<^{O}_{O}>$ Benzolring mit $CH_2$—$CH_2$, $C(C_6H_5)=N$]

**Hydroxymethylat, 1-Phenyl-hydrastinin** $C_{17}H_{17}O_3N$ = $H_2C<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CH_2—CH_2}_{C(C_6H_5):N(CH_3)\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Methyl-N-benzoyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Toluol (DECKER, D. R. P. 267699; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* 11. 999). Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-norhydrastinin und Methyljodid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* 10, 1189). — Nadeln (aus Ligroin). F: 152—153° (Zers.) (D.). — **Jodid** $C_{17}H_{16}O_2N\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 241° (D., KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 314; B. & Co.), 243—244° (D.). — **Pikrat.** Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99° (D.). Leicht löslich in Alkohol (D.).

2. **6.7-Methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin, 1-Benzyl-norhydrastinin** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenacetyl-homopiperonylamin beim Kochen mit Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* 10, 1189; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 300, 313). — Gelbes Öl. $Kp_{16}$: 240° (B. & Co.; D., K., H., BE.). — **Pikrat** $C_{17}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190° (B. & Co.), 205—206° (Zers.) (D., K., H., BE.).

[Formel: $H_2C<^{O}_{O}>$ Benzolring mit $CH_2$—$CH_2$, $C(CH_2\cdot C_6H_5)=N$]

**Hydroxymethylat, 1-Benzyl-hydrastinin** $C_{18}H_{19}O_3N$ = $H_2C<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CH_2—CH_2}_{C(CH_2\cdot C_6H_5):N(CH_3)\cdot OH}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Benzyl-norhydrastinin beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* 10. 1190; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 313). — **Chlorid.** Gelbe, halbfeste Masse. Leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — **Jodid** $C_{18}H_{18}O_2N\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 252° (B. & Co.), 253° (D., K., H., BE.).

**Hydroxyäthylat** $C_{19}H_{21}O_3N$ = $H_2C<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CH_2—CH_2}_{C(CH_2\cdot C_6H_5):N(C_2H_5)\cdot OH}$. — **Jodid** $C_{19}H_{20}O_2N\cdot I$. Aus 1-Benzyl-norhydrastinin beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 235358; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* 10, 1191). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (B. & Co.; DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 313).

### 3. Stammkerne $C_{18}H_{17}O_2N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-styryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Styryl-norhydrohydrastinin*** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cinnamal-homopiperonylamin in Benzol und Erwärmen auf 80° (DECKER, D. R. P. 257138; *C.* **1913** I, 1154; *Frdl.* 11, 1001). — **Hydrochlorid.** Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 148—152°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. — **Pikrat.** Dunkelgelbe Krystalle. F: 173—175°.

[Formel: $H_2C<^{O}_{O}>$ Benzolring mit $CH_2$—$CH_2$, $CH$—$NH$, $CH:CH\cdot C_6H_5$]

2. ***6.7-Methylendioxy-3-methyl-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin, 3-Methyl-1-benzyl-norhydrastinin*** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenacetyl-β-[3.4-methylendioxy-phenyl]-isopropylamin beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol (ROSENMUND, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **29**. 205; *C.* **1919** I, 953). — Gelbes Öl. — $C_{18}H_{17}O_2N + HI$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — **Pikrat.** Krystalle (aus Alkohol). F: 182°.

[Formel: $H_2C<^{O}_{O}>$ Benzolring mit $CH_2$—$CH\cdot CH_3$, $C=N$, $CH_2\cdot C_6H_5$]

## H. Stammkerne $C_nH_{2n-21}O_2N$.

**6.7-Methylendioxy-2-phenyl-chinolin** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [6-Nitro-piperonyliden]-acetophenon bei der Reduktion mit Zinkstaub in Salzsäure + Essigsäure (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 437). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 110°. Läßt sich unter vermindertem Druck destillieren. — Pikrat $C_{16}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 192°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

## J. Stammkerne $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. **6.7-Methylendioxy-2-styryl-chinolin** $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.7-Methylendioxy-chinaldin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160°; das entstandene Zinksalz wird mit siedendem verdünntem Ammoniak zerlegt (BORSCHE, QUAST, *B.* **52**, 435). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol). F: 179—180°.

2. **6.7-Methylendioxy-1-α-naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-α-Naphthyl-norhydrohydrastinin** $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-α-naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-α-Naphthyl-hydrohydrastinin** $C_{21}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydrastininchlorid und α-Naphthylmagnesiumbromid (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2361). — Tafeln (aus Alkohol). F: 127—128°. — $C_{21}H_{19}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 254—255°. — $C_{21}H_{19}O_2N + HBr$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 265°. — $C_{21}H_{19}O_2N + HI$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 262°. — $C_{21}H_{19}O_2N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 228—229°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 201°.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. **6-Phenyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin** („Phenyl-piperonyl-pyrhydrinden") $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[2-Oxo-cyclopentyl]-β-[3.4-methylendioxy-phenyl]-propiophenon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 687) beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (STRIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 244). — Gelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. — $C_{21}H_{17}O_2N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 260°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{21}H_{17}O_2N + H_2SO_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. — Pikrat $C_{21}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190° (Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter in Aceton.

2. **7-Methyl-2-phenyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin** $C_{23}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus linksdrehendem β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-β-[3.4-methylendioxy-phenyl]-propiophenon vom Schmelzpunkt 152—154° (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 687) oder aus der entsprechenden rechtsdrehenden Verbindung vom Schmelzpunkt 137—139° (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 688) beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid (STRIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 263). Entsteht aus den Monoximen der beiden oben genannten Verbindungen (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 687, 688) in Benzol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ST., *J. pr.* [2] **86**, 262). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwerer in Äther, Methanol und Alkohol. $[\alpha]_D$: +44,7° (Chloroform). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Pikrat $C_{23}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181° (Zers.). $[\alpha]_D^{17}$: —30,5° (Chloroform).

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**1. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrokotarnin** $C_{12}H_{15}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 470)*. *B.* Bei der Reduktion von Kotarnin mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure (Pyman, Remfry, *Soc.* 101, 1600). — F: 55,5—56,5° (korr.) (Py., Re.). Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* 31, 416. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in verd. Salzsäure: Hantzsch, *B.* 44, 1816. — Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol erhält man Hydrohydrastinin (S. 443), 2-Methyl-6- und 7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 207) und 2-Methyl-6- und 7-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Py., Re.). Liefert mit Bromcyan in absol. Äther Methyl-[3-methoxy-4.5-methylendioxy-2-brommethyl-$\beta$-phenäthyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 775), ein Polymerisationsprodukt dieser Verbindung, Hydrokotarnin-hydrobromid und andere Verbindungen (v. Braun, *B.* 49, 2628). — Fällungen mit anorganischen Reagenzien und mikrochemischer Nachweis: Bo., *M.* 32, 128. — Hydrobromid. F: 236—237° (korr.) (Py., Re.). — Hydrojodid. Nadeln (aus Methanol). F: 195—196° (Hope, Robinson, *Soc.* 99, 2133).

**Hydroxymethylat** $C_{13}H_{19}O_4N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$ *(S. 471)*. — Jodid $C_{13}H_{18}O_3N\cdot I$. Prismen (aus Methanol). F: 206—207° (Hope, Robinson, *Soc.* 99, 2133).

### 2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{13}O_3N$.

1. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-nitromethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Nitromethyl-hydrokotarnin, Anhydrokotarninnitromethan** $C_{13}H_{16}O_5N_2 = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(CH_2\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Kotarnin und Nitromethan in Alkohol (Hope, Robinson, *Soc.* 99, 2119). — Prismen (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — Liefert bei Einw. von siedendem Methyljodid das entsprechende Jodmethylat (s. u.) und Trimethyl-[3-methoxy-4.5-methylendioxy-2-($\beta$-nitro-vinyl)-$\beta$-phenäthyl]-ammoniumjodid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 775). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon und Alkohol). F: 136—137°. Explodiert heftig bei weiterem Erhitzen.

**Hydroxymethylat** $C_{14}H_{20}O_6N_2 = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(CH_2\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{14}H_{19}O_5N_2\cdot I$. *B.* Aus den Komponenten (Hope, Robinson, *Soc.* 99, 2121). Gelbliche Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 105—115°, wasserfrei bei 196—198°.

2. ***6-Oxy-7.8-methylendioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methoxy-7.8-methylendioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhalonin** $C_{12}H_{15}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot NH}$ *(S. 471)*. Optisches Verhalten des Hydrochlorids: Bolland, *M.* 31, 417. Fällung mit anorganischen Reagenzien und mikrochemischer Nachweis: B., *M.* 32, 118.

**3. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{12}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $NH$, $HO$, $C_2H_5$

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[α-nitro-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[α-Nitro-äthyl]-hydrokotarnin, Anhydrokotarninnitroäthan** $C_{14}H_{18}O_5N_2$ = $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(NO_2)\cdot CH_3]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Kotarnin mit Nitroäthan in Alkohol (Hope, Robinson, *Soc.* **99**, 2122). — Amorph. — Pikrat. Grünlichgelbe Prismen (aus Aceton). F: 114—116°.

**Hydroxymethylat** $C_{15}H_{22}O_6N_2$ = $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(NO_2)\cdot CH_3]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{15}H_{21}O_5N_2\cdot I$. Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 216—218° (Zers.) (Hope, Robinson, *Soc.* **99**, 2122).

**4. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{14}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $NH$, $HO$, $CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Isobutyl-hydrokotarnin** $C_{16}H_{23}O_3N$ = $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 474).* — Salze: Freund, Lederer, *B.* **44**, 2355. — $C_{16}H_{23}O_3N+HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 215—216°. — $C_{16}H_{23}O_3N+HBr$. Tafeln. F: 207—208°. — $C_{16}H_{23}O_3N+HI$. Säulen (aus Alkohol). F: 190—191°. — $2C_{16}H_{23}O_3N+2HCl+PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 205—206°. — Pikrat $C_{16}H_{23}O_3N+C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

**Hydroxymethylat** $C_{17}H_{27}O_4N$ = $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$ *(S. 474).* — Jodid $C_{17}H_{26}O_3N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 190—193° (Freund, Lederer, *B.* **44**, 2355). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Aceton.

## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N$.

1. *8-Oxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinolin* $C_{10}H_9O_3N$, Formel I.

**8-Methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinolin, „Norkotarnin"**[1]) $C_{11}H_{11}O_3N$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von N-Formyl-3-methoxy-4.5-methylendioxy-

I. $H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH{=}N$, $HO$ II. $H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH{=}N$, $CH_3\cdot O$

β-phenäthylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 773) mit Phosphoroxychlorid in Toluol (Decker, Becker, *A.* **395**, 330; D., D. R. P. 245095; *C.* **1912** II, 1267; *Frdl.* **10**, 1187). — Hellgelbe Flocken (aus Ligroin). — Liefert mit Methyljodid oder Dimethylsulfat die entsprechenden Salze des Kotarnins (D., B.; D.). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_3N+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 182—184°; sehr schwer löslich in heißem Alkohol (D., B.; D.).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. 2-Methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin bezw. 2-Methoxy-6-[β-methylamino-äthyl]-piperonal** $C_{12}H_{15}O_4N$, Formel III bezw. IV bezw. V, **Kotarnin** *(S. 475).* *B.* In geringer Menge beim Kochen von Narkotin mit verd.

III. $H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH{=}N(CH_3)\cdot OH$, $CH_3\cdot O$ IV. $H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $N\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O$, $OH$ V. $H_2C\langle O, O \rangle$ … $CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, $CHO$, $CH_3\cdot O$

[1]) Derivate eines isomeren Norkotarnins s. *Hptw. Bd. XIX, S. 353, 354.*

Alkohol (RABE, McMILLAN, *B.* **43**, 801). Beim Erwärmen von Narkotin oder Gnoskopin mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50° (RABE, McM., *B.* **43**, 803). Über die Bildung aus Narkotin beim Kochen mit verd. Essigsäure vgl. RABE, McM., *A.* **377**, 245. Entsteht in Form der Salze aus „Norkotarnin" (S. 455) in Benzol bei Einw. von Methyljodid oder beim Erhitzen mit Dimethylsulfat (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 330; DECKER, D. R. P. 245095; *C.* **1912** II, 1237; *Frdl.* **10**, 1187). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser, Alkohol, Chloroform und verd. Salzsäure, des Jodids in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **44**, 1816. — Einw. von Natrium in siedendem Benzol: RAKSHIT, *Soc.* **113**, 469. Kotarnin liefert mit Nitromethan in Alkohol 1-Nitromethyl-hydrokotarnin, mit Nitroäthan in Alkohol 1-[α-Nitro-äthyl]-hydrokotarnin, mit 2-Nitro-toluol in Natriumäthylat-Lösung 1-[2-Nitro-benzyl]-hydrokotarnin (S. 459) (HOPE, R. ROBINSON, *Soc.* **99**, 2119, 2122, 2123). Gibt beim Aufbewahren mit Inden in Methanol Anhydrokotarnininden (S. 462) (Ho., R. ROB., *Soc.* **103**, 375). Liefert mit Nitrohomoveratrol in Natriumäthylat-Lösung Anhydro-[kotarnin-nitrohomoveratrol] (G. ROB., R. ROB., *Soc.* **105**, 1458), mit α.γ-Diketo-hydrinden in Methanol Anhydro-[kotarnin-diketohydrinden] (Ho., R. ROB., *Soc.* **103**, 374). Liefert mit Säureamiden, Imiden und Ureiden additionelle Verbindungen (s. u.) (KNOLL & Co., D. R. P. 232785; *C.* **1911** I, 1091; *Frdl.* **10**, 1210). Beim Behandeln mit Benzylcyanid in Methanol erhält man Anhydro-[kotarnin-benzylcyanid] (Ho., R. ROB., *Soc.* **103**, 366). Kondensiert sich mit Phthalid in siedendem Methanol zu 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Anhydrokotarninphthalid; Syst. No. 4475) (Ho., R. ROB., *Soc.* **99**, 1153, 1163); beim Kochen mit Mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) in Methanol entsteht in geringer Menge α-Gnoskopin (PERKIN jun., R. ROB., *Soc.* **99**, 782); analog reagieren die 4-Halogen-mekonine unter Bildung von 4-Halogen-α-gnoskopin (P., R. ROB.), während die Kondensation mit 4-Nitro-mekonin zu 4-Nitro-β-gnoskopin führt (Ho., R. ROB., *Soc.* **105**, 2087, 2089). Liefert mit 6-Nitro-piperonylalkohol in siedendem Alkohol 1-[6-Nitro-piperonyliden]-hydrokotarnin (G. ROB., R. ROB., *Soc.* **105**, 1461), mit 6-Nitro-piperonal 5-[6-Nitro-α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-1-[6-nitro-piperonoyl]-hydrokotarnin (S. 572) (G. ROB., R. ROB., *Soc.* **105**, 1467; vgl. dazu G. ROB., R. ROB., *Soc.* **125** [1924], 840; DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* **12** [1935], 604; *C.* **1936** I, 1426). Gibt bei Einw. von 5.6-Methylendioxy-2-methyl-indol in Alkohol Anhydro-kotarnin-[5.6-methylendioxy-2-methyl-indol] (Syst. No. 4669) (FOULDS, R. ROB., *Soc.* **105**, 1970). Bei der Einw. von Äthylenbromid, Magnesium und Äther erhält man Bihydrokotarnin und Isobihydrokotarnin(?) (Syst. No. 4669) (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 18; vgl. dagegen MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1355). — Mikrochemischer Nachweis mit Natriumperchlorat: DENIGÈS, *C.* **1917** II, 648; mit weiteren anorganischen und organischen Reagenzien: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 207.

Chlorid $C_{12}H_{14}O_3N\cdot Cl + 2H_2O$, Stypticin. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: ca. 197° (Zers.) (SALWAY, *Soc.* **97**, 1216). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 186. — Jodid $C_{12}H_{14}O_3N\cdot I$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 184—186° (Zers.) (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 330; DECKER, D. R. P. 245095; *C.* **1912** II, 1267; *Frdl.* **10**, 1087). — $C_{12}H_{14}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136° bis 137° (SAL.). — Pikrat $C_{12}H_{14}O_3N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 129—130°, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann bei 143° (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 331; SAL.). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol Acetamid [1]). F: ca. 135° (KNOLL & Co., D. R. P. 232785; *C.* **1911** I, 1091; *Frdl.* **10**, 1210). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol Harnstoff [2]). F: ca. 180° (K. & Co.). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol Urethan [1]). F: ca. 110° (K. & Co.). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 2 Mol [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff. Krystalle. F: 105—110° (K. & Co.). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff [1]). Flache Prismen (aus Alkohol). F: 125—127° (K. & Co.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform. Geht beim Kochen mit Wasser unter Veränderung in Lösung. Aus den Lösungen in verd. Säuren scheidet sich beim Erwärmen [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff aus. — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol Phthalimid. F: ca. 130° (K. & Co.). — Verbindung aus 1 Mol Kotarnin und 1 Mol 5.5′-Diäthyl-barbitursäure. F: ca. 150° (K. & Co.). — Salz der Cholsäure. *B.* Aus Kotarnin (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 206696, 208923; *C.* **1909** I, 807, 1679; *Frdl.* **9**, 1018, 1019) oder aus Kotarnin-peroxyd (FREUND, D. R. P. 232003; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 1209) und Cholsäure in Wasser.

---

[1]) Ist analog Formel I bezw. II in Fußnote 2 zu formulieren.

[2]) Ist vielleicht als Kotarnin-aminoformylimid bezw. 1-Ureido-hydrokotarnin (Formel I bezw. II) aufzufassen (vgl. DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* **12** [1935], 428; *C.* **1935** II, 3921).

I. $H_2C<^{O}_{O}>C_6H(O\cdot CH_3)<^{CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3}_{CH:N\cdot CO\cdot NH_2}$

II. $H_2C<^{O}_{O}>C_6H(O\cdot CH_3)<^{CH_2 - CH_2}_{CH(NH\cdot CO\cdot NH_2) - N\cdot CH_3}$

Hellgelbes Pulver. Bläht sich bei 116° auf und schmilzt bei 120° unter Zersetzung (F.); F: 118° bis 120° (H.-LA R., D. R. P. 206696). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Benzin (H.-LA R., D. R. P. 206696).

**2-Methyl-5-brom-8-methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd, 5-Brom-kotarnin** $C_{12}H_{14}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 477*). Gibt mit der aus Äthylenbromid und Magnesium entstehenden GRIGNARD-Lösung 5.5'-Dibrom-1.1'-bis-hydrokotarnin (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 3).

Br; $H_2C<\!\!{}^{O}_{O}$; $CH_2\cdot CH_2$; $CH{=}N(CH_3)\cdot OH$; $CH_3\cdot O$

2. *6-Oxy-7.8-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinolin* $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

HO; $CH_2\cdot CH_2$; $H_2C<\!\!{}^{O}_{O}$; $CH{=}N$

**2-Methyl-6-methoxy-7.8-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd** bezw. **2-Methyl-1-oxy-6-methoxy-7.8-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** bezw. **5.6-Methylendioxy-2-[β-methylamino-äthyl]-anisaldehyd** $C_{12}H_{15}O_4N = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH=N(CH_3)\cdot OH}$ (I) bezw.

$H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{CH_2 — CH_2}_{CH(OH)\cdot N\cdot CH_3}$ (II) bezw.

$H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3}_{CHO}$ (III), **Neokotarnin**. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II bezw. III, die der Salze der Formel I. — *B.* Man oxydiert 1-Benzyl-hydroneokotarnin (S. 460) mit Braunstein und Schwefelsäure (SALWAY, *Soc.* **97**, 1217). — Prismen (aus Benzol). F: 124° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in Äther. — Chlorid $C_{12}H_{14}O_3N\cdot Cl + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 185° (Zers.). Das wasserfreie Salz ist in der Hitze rot und nimmt aus der Luft wieder $1^1/_2$ $H_2O$ auf. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{14}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Braune Prismen (aus Methanol). F: 127° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Methanol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser.

## 2. 4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-oxazolin $C_{11}H_{11}O_3N$ =

```
CH3—C——N
  O< |    ||
CH3—C·O·C·C6H4·OH
```

**4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazolin** $C_{12}H_{13}O_3N$ =

```
CH3—C——N
  O< |    ||
CH3—C·O·C·C6H4·O·CH3
```

. *B.* Beim Behandeln von Diacetylmonoxim mit Anisaldehyd und konz. Salzsäure (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 899). — Nadeln (aus Wasser). F: 72—80°. Leicht löslich in der Kälte in Methanol und Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Toluol, Xylol und Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Geht beim Aufbewahren im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Verlust von 1 $H_2O$ in eine sehr lichtempfindliche Verbindung vom Schmelzpunkt 140—141° über. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Wasser entsteht 4.5-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol (S. 250). Gibt mit Säuren krystallinische Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. Ist beständig gegen Alkalien. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° erhält man N-[α-Oxy-α-acetyl-äthyl]-N'-phenyl-anis-säureamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 269). Liefert beim Behandeln mit Phenylisocyanat in Äther 4.5-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-4.5-endoanilo-oxazolin (Syst. No. 4511).

## 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-isochinolin** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-isochinoliniumhydroxyd** bezw. **2-Methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{12}H_{13}O_4N$, Formel II bezw. III, **Tarkonin-methyläther** („Tarkonin") *(S. 477)*. Ultraviolettes

I. $H_2C\langle O, O\rangle$ … N; HO    II. $H_2C\langle O, O\rangle$ … $N(CH_3)\cdot OH$; $CH_3\cdot O$    III. $H_2C\langle O, O\rangle$ … CH=CH, CH—N·$CH_3$; $CH_3\cdot O$, OH

Absorptionsspektrum der Base und ihres Jodids in alkoh. Lösung: TINKLER, *Soc.* **101**, 1251. — Das Jodid gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin (S. 460) (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2354).

## 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

### 1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_3N$.

1. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $H_2C\langle O, O\rangle$ … $CH_2$—$CH_2$, CH—NH; HO, $C_6H_5$]

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenyl-hydrokotarnin** $C_{18}H_{19}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 — CH_2 \atop CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 482)*. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin (S. 460) in alkoh. Lösung mit Natrium (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2355).

2. ***6.7-Methylendioxy-1-[4-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[4-Oxy-phenyl]-norhydrohydrastinin*** $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $H_2C\langle O, O\rangle$ … $CH_2$—$CH_2$, CH—NH; $C_6H_4\cdot OH$]

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[4-Methoxy-phenyl]-hydrohydrastinin** $C_{18}H_{19}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2 — CH_2 \atop CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastininchlorid und einer GRIGNARD-Lösung aus p-Jod-anisol (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2360). — Säulen (aus absol. Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{18}H_{19}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 243—244°. — $C_{18}H_{19}O_3N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°.

**Hydroxymethylat** $C_{19}H_{23}O_4N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CH_2 — CH_2 \atop CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{19}H_{22}O_3N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 213—214° (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2361).

### 2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{17}O_3N$.

1. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{17}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $H_2C\langle O, O\rangle$ … $CH_2$—$CH_2$, CH—NH; HO, $CH_2\cdot C_6H_5$]

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Benzyl-hydrokotarnin** $C_{19}H_{21}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 — CH_2 \atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 482)*. *B.* Man führt 8-Methoxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin (S. 460) durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100° in das Jodmethylat und dieses mit Silberchlorid in das Chlormethylat über und reduziert letzteres mit Zinn und alkoh. Salzsäure (SALWAY, *Soc.* **97**, 1215).

**1-[2-Nitro-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(2-nitro-toluol)]** $C_{19}H_{20}O_5N_2 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Aufbewahren von Kotarnin und 2-Nitro-toluol in Natriumäthylat-Lösung; die Reinigung erfolgt über das Pikrat (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2123). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Methanol und Petroläther. Wird durch siedenden Eisessig nicht zersetzt. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Verbindung, welche nach der Diazotierung mit β-Naphthol oder R-Salz intensiv rote Azofarbstoffe liefert. — Pikrat. Intensiv gelbe Prismen. F: 203—205°. Sehr schwer löslich.

**1-[4-Nitro-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(4-nitro-toluol)]** $C_{19}H_{20}O_5N_2 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Kotarnin und 4-Nitro-toluol in Natriumäthylat-Lösung (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2124). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 188—190°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Ist gegen siedenden Eisessig beständig.

**1-[2.4-Dinitro-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(2.4-dinitro-toluol)]** $C_{19}H_{19}O_7N_3 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Kotarnin und 2.4-Dinitro-toluol beim Kochen in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2128). — Gelbe Prismen (aus Chloroform und Methanol). F: 145—146° (Zers.). Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform und Pyridin. — Wird durch siedenden Eisessig in Kotarnin und 2.4-Dinitro-toluol gespalten.

**Hydroxymethylat** $C_{20}H_{23}O_8N_3 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{20}H_{22}O_7N_3\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[kotarnin-(2.4-dinitro-toluol)] mit Methyljodid (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2129). Orangefarbene Prismen (aus Methanol). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens unscharf zwischen 180° und 245° unter Zersetzung. Beim Behandeln des mit Silberchlorid in Wasser erhaltenen Chlormethylats mit überschüssiger Natronlauge erhält man 2′.4′-Dinitro-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 776).

**1-[2.6-Dinitro-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(2.6-dinitro-toluol)]** $C_{19}H_{19}O_7N_3 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-toluol und Kotarnin in sehr wenig Methanol bei kurzem Kochen (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2126). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 112—114°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Chloroform und Benzol. — Wird durch siedenden Eisessig in die Komponenten zerlegt. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 153—155°. Sehr schwer löslich.

**Hydroxymethylat** $C_{20}H_{23}O_8N_3 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{20}H_{22}O_7N_3\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Anhydro-[kotarnin-(2.6-dinitro-toluol)] mit Methyljodid (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2127). Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 210—212°. Beim Behandeln des mit Silberchlorid in Wasser erhaltenen Chlormethylats mit überschüssiger heißer Natronlauge erhält man 2′.6′-Dinitro-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-stilben.

**1-[2.4.6-Trinitro-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(2.4.6-trinitro-toluol)]** $C_{19}H_{18}O_9N_4 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol und Kotarnin in Alkohol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2133). — Gelbe Prismen (aus Chloroform und Methanol). Verpufft bei 130°. Leicht löslich in kaltem Chloroform mit braungelber Farbe, schwer in heißem Alkohol und Essigester mit intensiv roter Farbe. — Wird durch Kochen in Eisessig in die Ausgangsverbindungen gespalten.

2. ***6-Oxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{17}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

HO·, $CH_2$, $CH_2$, $H_2C{<}^{O}_{O}$, CH, NH, $CH_2\cdot C_6H_5$

**2-Methyl-6-methoxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Benzyl-hydroneokotarnin** $C_{19}H_{21}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\text{———}CH_2 \atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Man führt 6-Methoxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin (s. u.) durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100° in das Jodmethylat und dieses mit Silberchlorid in das Chlormethylat über und reduziert letzteres mit Zinn und alkoh. Salzsäure (SALWAY, *Soc.* **97**, 1217). — Nicht rein erhalten. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Neokotarnin (S. 457).

## 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

**1. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{18}H_{17}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH\text{===}CH \atop CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Jodid des Tarkonin-methyläthers (S. 458) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, LEDERER, *B.* **44**, 2354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. — Bräunt sich allmählich an der Luft. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man 1-Phenyl-hydrokotarnin (S. 458).

### 2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}O_3N$.

1. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**8-Methoxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin** $C_{18}H_{17}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\text{———}CH_2 \atop C(CH_2\cdot C_6H_5):N}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenacetyl-3-methoxy-4.5-methylendioxy-β-phenäthylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 773) mit Phosphorpentoxyd in Xylol, neben 6-Methoxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin (s. u.) (SALWAY, *Soc.* **97**, 1213). — Farbloses Öl. — Liefert bei der Methylierung und Reduktion des Chlormethylats mit Zinn und alkoh. Salzsäure 1-Benzyl-hydrokotarnin (S. 458) (S.). — $C_{18}H_{17}O_3N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Essigester), F: 192° (Zers.) oder gelbliche Blättchen mit 2 $H_2O$ (aus Wasser), F: 85°. Schmeckt bitter. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

2. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Benzal-hydrokotarnin** $C_{19}H_{19}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\text{———}CH_2 \atop C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid in Äther und 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin („Oxykotarnin"; *Hptw. Bd. XXVII, S. 518*) in Benzol (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **105**, 1463). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Essigester. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 133° (Zers.).

3. ***6-Oxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

**6-Methoxy-7.8-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin** $C_{18}H_{17}O_3N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2\text{———}CH_2 \atop C(CH_2\cdot C_6H_5):N}$. *B.* Neben 8-Methoxy-6.7-methylendioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin beim Erhitzen von N-Phenacetyl-3-methoxy-4.5-methylendioxy-β-phenäthylamin mit Phosphorpentoxyd in Xylol (SALWAY, *Soc.* **97**, 1213). — Gelbliches Öl. — Liefert bei der Methylierung und Reduktion des Chlormethylats mit Zinn und alkoh. Salzsäure 1-Benzyl-hydroneokotarnin (s. o.) (S.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 174° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204°. Schwer löslich in Wasser.

4. *3-Oxy-5.6-methylendioxy-noraporphin* $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R=H).

**3-Methoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, Laurelin** $C_{19}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Barger, Girardet, *Helv.* **14** [1931], 481; Schlittler, *Helv.* **15** [1932], 394. — *V.* In der Rinde der Pukatea (Laurelia Novae-Zealandiae) (Aston, *Soc.* **97**, 1386). — *Darst.* Man extrahiert die Rinde der Pukatea mit 0,5%iger alkoholischer Essigsäure, verdampft den Alkohol, verdünnt mit Wasser, zieht das Filtrat mit Chloroform aus und behandelt den Extrakt mit kaltem Alkohol, in dem Pukatein (s. u.) schwer löslich ist (A.). — Die meisten Salze sind leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem. — $C_{19}H_{19}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure). — $2C_{19}H_{19}O_3N + H_2SO_4$. Krystalle mit 7 $H_2O$ (aus verd. Schwefelsäure). F: ca. 105° (Zers.). — $C_{19}H_{19}O_3N + HNO_3$.

5. *4-Oxy-5.6-methylendioxy-noraporphin* $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R=H).

**4-Oxy-5.6-methylendioxy-aporphin, Pukatein** $C_{18}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Barger, Girardet, *Helv.* **14** [1931], 481; Ba., Schlittler, *Helv.* **15** [1932], 381. — *V.* In der Rinde der Pukatea (Laurelia Novae-Zealandiae) (Aston, *Soc.* **97**, 1382). — *Darst.* s. o. bei Laurelin. — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, löslich in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. 100 Tle. Alkohol lösen bei 17,5° 1,10 Tle., bei Siedetemperatur 4,17 Tle., 100 Tle. siedender Äther lösen 0,84 Tle. $[\alpha]_D^{18}$: —220° (Alkohol; c = 0,6). Bildet mit Säuren und Basen leicht hydrolysierbare Salze. — Die Base selbst ist physiologisch unwirksam, während die Salze einige allgemeine Alkaloid-Reaktionen zeigen (Malcolm, Soc. **97**, 1385). — $NaC_{18}H_{16}O_3N$. Krystalle. — $KC_{18}H_{16}O_3N$. Krystalle. — $C_{18}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). — $2C_{18}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$.

## 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. **4-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-β-phenäthyl]-chinolin, 4-Oxy-2-homopiperonyl-chinolin, Pyrocusparin** $C_{18}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxo-Form *(S. 482)*. *B.* Beim Erhitzen von Cusparin-hydrojodid im Kohlendioxyd-Strom auf 180—190° oder von Cusparin im Chlorwasserstoff- oder Benzylchlorid-Strom auf 190—200° (Troeger, Müller, *Ar.* **252**, 475, 492, 493). Man erhitzt die Salze des Cusparins mit organischen Säuren über den Schmelzpunkt (T., Beck, *Ar.* **251**, 259, 264, 265). — Schwer löslich in verd. Natronlauge, sehr leicht in alkoh. Kalilauge (T., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,07) auf dem Wasserbad Nitropyrocusparin (S. 462) (T., M.). — $C_{18}H_{15}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 207° (T., B.). — $2C_{18}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. Schmilzt unscharf oberhalb 150° unter Zersetzung (T., B.).

**4-Methoxy-2-homopiperonyl-chinolin, Cusparin** $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 483)*. Über das Auftreten polymorpher Formen vgl. Troeger, Runne, *Ar.* **249**, 187; Tr., Beck, *Ar.* **251**, 246; Tr., *P. C. H.* **70** [1929], 219. F: 92—93° (Tr., Beck, *Ar.* **251**, 250). — Beim Erhitzen von Cusparin-hydrojodid im Kohlendioxyd-Strom auf 180—190° oder von Cusparin im Chlorwasserstoff- oder Benzylchlorid-Strom auf 190—200° erhält man Pyrocusparin (Tr., Müller, *Ar.* **252**, 475, 492, 493), beim Erhitzen in einem Strom von Methyljodid auf ca. 190° Isocusparin (S. 526) (Tr., M., *Ar.* **252**, 468, 470). Beim Erhitzen der Salze des Cusparins mit organischen Säuren über den Schmelzpunkt erhält man Pyrocusparin (Tr., Beck, *Ar.* **251**, 259). Beim Erwärmen von Cusparin mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man zunächst Nitrocusparin, bei längerer Einw. 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (Tr., Beck, *Ar.* **251**, 270, 273). Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbad entsteht Nitrocusparin (Tr., R., *Ar.* **249**, 190; *Apoth. Ztg.* **25**, 978; *C.* **1911** I, 164). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 150° eine Verbindung $C_5H_5O_5N_3$ (?) (bräunlichgelbe Nadeln) (Tr., R., *Ar.* **249**, 208). — $C_{19}H_{17}O_3N + HI$. Gelbe Krystalle (Tr., M., *Ar.* **252**, 475). — $2C_{19}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Krystallisiert nicht mit 6, sondern mit 3 $H_2O$. Schmilzt nicht bei 179°, sondern unscharf bei 197—210° (Tr., R., *Ar.* **249**, 188). — Oxalat $C_{19}H_{17}O_3N + C_2H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 140°

und 150° (TR., BECK, *Ar.* **251**, 257). — Succinat $2C_{19}H_{17}O_3N + C_4H_6O_4$. Wird in einer wasserfreien, fast farblosen Form vom Schmelzpunkt 113° und in grünlichgelben Nadeln mit $4^1/_2H_2O$ vom Schmelzpunkt 80° erhalten (TR., BECK, *Ar.* **251**, 262, 263). — Malat $C_{19}H_{17}O_3N + C_4H_6O_5$. Prismen. F: 152° (TR., BECK, *Ar.* **251**, 264). Leicht löslich in Wasser. — Tartrat $C_{19}H_{17}O_3N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 161—162° (TR., BECK, *Ar.* **251**, 265). — Citrat $C_{19}H_{17}O_3N + C_6H_8O_7$. Gelbe Nadeln. F: 174° (Aufschäumen) (TR., BECK, *Ar.* **251**, 266).

**Hydroxymethylat** $C_{20}H_{21}O_4N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ (*S. 484*). — Jodid $C_{20}H_{20}O_3N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cusparin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (TROEGER, BECK, *Ar.* **251**, 267). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 176° und schmilzt bei 190°. Bei Einw. von Silberoxyd auf die heiße wäßrige Lösung oder von Ätzkali auf die alkoh. Suspension entsteht Isocusparin (R., B., *Ar.* **251**, 282; TR., MÜLLER, *Ar.* **252**, 470).

**Hydroxyäthylat** $C_{21}H_{23}O_4N = (HO)(C_2H_5)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ (*S. 484*). — Jodid $C_{21}H_{22}O_3N\cdot I$. Gelbe bis gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali in alkoh. Lösung Isocusparin (TROEGER, BECK, *Ar.* **251**, 269, 286).

**Hydroxypropylat** $C_{22}H_{25}O_4N =$ $(HO)(C_2H_5\cdot CH_2)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. — Jodid $C_{22}H_{24}O_3N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cusparin mit Propyljodid in Propylalkohol im Rohr auf dem Wasserbad (TROEGER, BECK, *Ar.* **251**, 269). Gelbe Prismen (aus Wasser). Sintert bei 178° und schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Isocusparin (T., B., *Ar.* **251**, 288).

**4-Oxy-2-[6(?)-nitro-homopiperonyl]-chinolin, Nitropyrocusparin** $C_{18}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Oxo-Form. Zur Konstitution vgl. TROEGER, *P. C. H.* **70** [1929], 232. — *B.* Beim Erhitzen von Pyrocusparin mit Salpetersäure (D: 1,07) auf dem Wasserbad (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 494). Durch Erhitzen von Nitrocusparin im Chlorwasserstoff-Strom (T., M.). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 283° (Zers.) (T., M.).

**4-Methoxy-2-[6(?)-nitro-homopiperonyl]-chinolin, Nitrocusparin** $C_{19}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cusparin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbad (TROEGER, RUNNE, *Ar.* **249**, 190; *Apoth. Ztg.* **25**, 978, 988; *C.* **1911** I, 164). Bei kurzer Einw. von verd. Salpetersäure auf Cusparin auf dem Wasserbad (T., BECK, *Ar.* **251**, 270). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142,5—143° (T., R.), 145° (T., MÜLLER, *Ar.* **252**, 487). — Gibt bei Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure Aminocusparin (Syst. No. 4460) (T., R.). Liefert beim Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom Nitropyrocusparin, in einem Strom von dampfförmigem Methyljodid auf 150—190° Nitroisocusparin (T., M., *Ar.* **252**, 488, 495). — $C_{19}H_{16}O_5N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 149° (Zers.) (T., R.). — Jodid. Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig) (T., M., *Ar.* **252**, 491). — $2C_{19}H_{16}O_5N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Gelbliche Nadeln. F: 120° (T., R.). — $C_{19}H_{16}O_5N_2 + HNO_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 168° (T., R.). — $2C_{19}H_{16}O_5N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 200° (T., R.). — $2C_{19}H_{16}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 204°; verpufft leicht beim Verbrennen (T., R.).

**Hydroxymethylat** $C_{20}H_{20}O_6N_2 =$ $(HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2){<}^{O}_{O}{>}CH_2$. — Jodid $C_{20}H_{19}O_5N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Nitrocusparin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (TROEGER, RUNNE, *Ar.* **249**, 203; *Apoth. Ztg.* **25**, 989; *C.* **1911** I, 164). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 105°.

## 2. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[indenyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[indenyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[Indenyl-(3)]-hydrokotarnin, Anhydrokotarnininden** $C_{21}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Aufbewahren von Kotarnin mit Inden in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 375). — Nadeln (aus Methanol). F: 136°. Schwer löslich in kaltem Methanol, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Die Salze sind schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{21}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.).

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[fluorenyl-(9)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{23}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[fluorenyl-(9)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[Fluorenyl-(9)]-hydrokotarnin, Anhydrokotarninfluoren** $C_{25}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Aufbewahren von Fluoren mit Kotarnin in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 375). — Prismen (aus Alkohol). F: 143° (geringe Zers.). Schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 183°.

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. **6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[3.4-Dioxybenzyl]-norhydrohydrastinin** $C_{17}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Veratryl-norhydrohydrastinin** $C_{19}H_{21}O_4N$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von 6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-3.4-dihydro-isochinolin (S. 466) mit Zinn und konz. Salzsäure (R. D. HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **125** [1924], 1695; vgl. PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2483; BUCK, DAVIS, *Am. Soc.* **52** [1930], 660). — Prismen (aus Alkohol). F: 84° (H., PER., R.). Leicht löslich außer in Petroläther (H., PER., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Methylal und konz. Salzsäure sowie beim Erwärmen mit Formaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung und darauffolgenden Behandeln mit konz. Salzsäure Tetrahydropseudoberberin (S. 475) (H., PER., R.; vgl. PIC., G.; B., D.). — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl$. Prismen. F: 236° (H., PER., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in verd. Salzsäure. — Sulfat. Platten (aus Wasser). F: 136—137° (H., PER., R.). Löslich in siedendem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185—187° (Zers.) (H., PER., R.).

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{19}O_4N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Dihydromethylisotetrahydroanhydroberberin"** $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von 8-Methyl-dihydroberberiniumchlorid (S. 487) mit Natriumamalgam und siedender Salzsäure, neben inakt. 8-Methyl-tetrahydroberberinium-α- und β-chlorid (PERKIN, *Soc.* **113**, 759). — Amorph. Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in warmem Benzol und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge „Dihydrodimethylisotetrahydroanhydroberberin" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 778). — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Lachsfarbener Niederschlag.

2. ***5.6-Methylendioxy-1-methyl-3-[3.4-dioxy-2-methyl-benzyl]-isoindolin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**5.6-Methylendioxy-1.2-dimethyl-3-[3.4-dimethoxy-2-methyl-benzyl]-isoindolin, „Dihydroanhydropseudomethylberberin"** $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Neben „Isopseudoberberiden" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 645) bei der Reduktion von „Pseudomethylberberiniumchlorid" (S. 489) mit Natriumamalgam in siedender

Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **115**, 779). — Sirup. Löslich in verd. Salzsäure. — $C_{21}H_{25}O_4N + HI$. Krystalle. Leicht löslich in Methanol. — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — Pikrat $C_{21}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Kugeln (aus Methanol). F: 115—120°.

3. ***6.7-Dioxy-1-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „Tetrahydroanhydroisokryptopin" $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Isokryptopinchlorid (S. 488) mit Natriumamalgam in heißer alkalischer und saurer Lösung (PERKIN, *Soc.* **115**, 721, 723, 748, 751). — Nadeln (aus Methanol). F: 138—139° (P., *Soc.* **115**, 751). Leicht löslich in Äther, siedendem Alkohol, Aceton und Benzol (P., *Soc.* **115**, 751). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton unterhalb 20° 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-piperonal und 3.4-Methylendioxy-o-toluylsäure (P., *Soc.* **115**, 753). — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Platten (aus Wasser) (P., *Soc.* **115**, 751).

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{16}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in warmem Benzol (PERKIN, *Soc.* **115**, 752). — Das methylschwefelsaure Salz gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und heißem Wasser Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 776) (P., *Soc.* **115**, 725, 759). Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man Anhydrotetrahydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 777) (P., *Soc.* **115**, 752). — Jodid $C_{22}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz und Kaliumjodid in wäßr. Lösung (P., *Soc.* **115**, 752). Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 250° und schmilzt gegen 263°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{28}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Platten (aus Benzol). Sintert bei 145° und schmilzt gegen 160° (P. *Soc.* **115**, 752). Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol.

4. ***7.8-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „Hydro-B-des-N-methyltetrahydroberberin" $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von inakt. 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 469) mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in essigsaurer Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 246). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102—102,5°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich.

**2-Benzyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-(α.β-dibrom-äthyl)-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „Benzylisotetrahydroberberindibromid" $C_{27}H_{27}O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Hydrochlorid $C_{27}H_{27}O_4NBr_2 + HCl$. *B.* Aus inakt. 2-Benzyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-hydrochlorid (S. 470) und Brom in Chloroform (McDAVID, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1224). Gelbliche Krystalle. F: 195°.

5. ***5.6-Dioxy-1-methyl-3-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzyl]-isoindolin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**5.6-Dimethoxy-1.2-dimethyl-3-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzyl]-isoindolin**, „Dihydroanhydropseudokryptopin" $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Neben „Isopseudokryptopiden" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 646) bei der Reduktion von Pseudokryptopinchlorid (S. 490) mit Natriumamalgam in siedender verdünnter Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **115**, 730, 775). — Sirup. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 15° 3.4-Methylendioxy-o-toluylsäure. — Pikrat $C_{21}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Blättchen (aus Methanol). Sintert bei 180° und schmilzt bei ca. 195—197°.

6. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R_1$, $R_2$, $R_3$ = H).

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin,** „Hydro-A-des-N-methyl-tetrahydroberberin" $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R_1$, $R_2$, $R_3$ = $CH_3$). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin (S. 470) in Alkohol und Schwefelsäure bei 35—40° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 246). — Tafeln (aus Ligroin). F: 127—129°.

**8-Äthyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin,** Hydro-des-N-äthyltetrahydroberberin $C_{22}H_{27}O_4N$, s. obenstehende Formel ($R_1$ = $C_2H_5$; $R_2$, $R_3$ = $CH_3$). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von des-N-Äthyl-tetrahydroberberin (S. 471) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 40—50° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 249). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—105°.

7. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin,** „Dihydroanhydrodihydrokryptopin A" $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von Anhydrodihydrokryptopin A (S. 471) mit Natriumamalgam in siedender verdünnter Salzsäure, neben Isodihydrokryptopin-β-chlorid (PERKIN, *Soc.* **115**, 756). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Isokryptopinchlorid mit Natriumamalgam in siedender verdünnter Essigsäure + Salzsäure (P., *Soc.* **115**, 723, 750, 754). — Nadeln (aus Methanol), Prismen (aus Aceton). F: 163—164°. Sehr schwer löslich in Methanol. — Ziemlich beständig gegen Kaliumpermanganat. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Sulfat. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). Schwer löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure. — Nitrat. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure. — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{29}O_5N$ = $(HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{16}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{28}O_4N\cdot SO_4CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, *Soc.* **115**, 755). Nadeln. Sehr leicht löslich in Methanol und Wasser. Wird durch Natriumamalgam in heißem Wasser zu Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 776) reduziert. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man Dihydroisoanhydrodihydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 777).

3. **7.8-Dioxy-4-methyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{19}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**7.8-Dimethoxy-2.4-dimethyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** Tetrahydro-des-N-methyl-methyldihydroberberin $C_{22}H_{27}O_4N$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von des-N-Methyl-methyldihydroberberin (S. 491) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 234). — Öl. — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl$. Stäbchen. Färbt sich über 210° gelb. Zersetzt sich bei 235°.

4. **7.8-Dioxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** „Hydro-des-N-methyläthyltetrahydroberberin" $C_{23}H_{29}O_4N$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von des-N-Methyl-äthyl-tetrahydroberberin (S. 478) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 59). — Stäbchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 124—125° (nach vorherigem Erweichen). Löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Hydrochlorid. Tafeln und Stäbchen. F: 243°. — Sulfat. Tafeln. F: 230°.

5. **7.8-Dioxy-1-isopropyl-3-[4.5-methylen-dioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-isopropyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetra-hydro-isochinolin, „Hydro-b-des-N-methyl-isopropyltetrahydroberberin"** $C_{24}H_{31}O_4N$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von b-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (S. 479) (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 77). — Nadeln mit Krystallalkohol (aus Alkohol). F: 74—80°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Aceton, schwerer in Äther. — $C_{24}H_{31}O_4N + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 261°.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}O_4N$.

1. *6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-3.4-dihydro-isochinolin, 1-[3.4-Dioxy-benzyl]-norhydrastinin* $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-3.4-di-hydro-isochinolin, 1-Veratryl-norhydrastinin** $C_{19}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* In geringer Menge beim Kochen von Homoveratrumsäure-homopiperonylamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 769) mit Phosphorpentoxyd in Xylol, neben 6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-3.4-dihydro-isochinolin (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **125** [1924], 1694; vgl. PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2482; BUCK, DAVIS, *Am. Soc.* **52** [1930], 662). In 75%iger Ausbeute beim Kochen von Homoveratrumsäure-homopiperonylamid mit Phosphoroxychlorid in Toluol (H., PER., R.). — Nadeln. F: 87—88° (H., PER., R.). Löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (H., PER., R.). — Oxydiert sich in Alkohol, Äther oder Benzol an der Luft zu 6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-3.4-dihydro-isochinolin (H., PER., R.; B., H., PER., *Soc.* **125**, 2180; B., D.). — Hydrochlorid. Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 62°, wasserfrei bei 125° (H., PER., R.). — $C_{19}H_{19}O_4N + HI$. Prismen. F: 239—240° (H., PER., R.). — Pikrat $C_{19}H_{19}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (H., PER., R.).

2. *2.3-Dioxy-5.6-methylendioxy-noraporphin* $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel[1]) (R = H).

**Rechtsdrehendes 2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, d-Dicentrin** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 487)*. Physiologische Wirkung: IWAKAWA, *Ar. Pth.* **64**, 369.

3. *3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-noraporphin* $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel I.

a) ***Derivate des opt. akt. 3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-aporphins, das sterisch dem d-Bulbocapnin entspricht.***

I. II.

**Rechtsdrehendes 4-Oxy-3-methoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, d-Bulbocapnin** $C_{19}H_{19}O_4N$, Formel II *(S. 488)*. Optisches Verhalten der Krystalle von d-Bulbocapnin

[1]) Ist im *Hptw. Bd. XXVII, S. 487* irrtümlich falsch beziffert.

und seinem Hydrochlorid: BOLLAND, *M.* 31, 417. Wird an der Luft schwach grün; das grüne Produkt gibt aus saurer oder Natriumdicarbonat-Lösung an Äther einen roten Farbstoff ab (GADAMER, *Ar.* **249**, 504; G., KUNTZE, *Ar.* **249**, 606). Die Lösungen der freien Base und ihrer Salze färben sich allmählich intensiv grün (G., K.). — Über die Einw. von alkoh. Jod-Lösung vgl. G., *Ar.* **249**, 509; G., K. Gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther und Methanol d-Bulbocapnin-methyläther; dieser entsteht auch neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natriummethylat-Lösung (G., K.). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit überschüssiger Natronlauge Bulbocapnimethin-methyläther (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 778) und 10-Dimethylamino-5.6-dimethoxy-3.4-methylendioxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779) (G., K., *Ar.* **249**, 631; G., *Ar.* **253**, 266, 270). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin eine glasige Substanz ($[\alpha]_D$: ca. +156°; in Chloroform) (G., K., *Ar.* **249**, 624). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in kalter verdünnter Natronlauge + Äther entsteht O-Benzoyl-d-bulbocapnin (s. u.) (G., K., *Ar.* **249**, 625). Beim Kochen mit Benzoylchlorid erhält man „Dibenzoylbulbocapnin" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779) (G., K., *Ar.* **249**, 628). Mikrochemische Reaktionen: B., *M.* **32**, 125. — Die neutralen Lösungen der Salze werden auf Zusatz von Eisenchlorid rot (G., K., *Ar.* **249**, 606).

**Rechtsdrehendes 3.4-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, d-Bulbocapnin-methyläther** $C_{20}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NC_{17}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus d-Bulbocapnin bei der Einw. von Diazomethan in Äther + Methanol, beim Behandeln mit N-Nitroso-N-methyl-urethan und methylalkoholischer Kaliumlauge sowie beim Versetzen mit Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 613). Durch Spaltung von dl-Bulbocapnin-methyläther mit d- und l-Weinsäure, neben l-Bulbocapnin-methyläther (G., K.). — Tetragonal trapezoedrische Krystalle (BLASS, *Ar.* **249**, 615; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 961). F: 130° bis 131° (G., K.). $[\alpha]_D^{20}$: +247,2° (Chloroform; c = 1,6) (G., K.). — Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung oder mit Mercuriacetat in kalter sehr verdünnter Essigsäure Didehydrobulbocapninmethyläther (S. 485) (G., K.; G., *Ar.* **253**, 276, 277). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einen optisch-inaktiven Sirup (G., K.). — $2C_{20}H_{21}O_4N + H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (G., K.).

**Rechtsdrehendes 3-Methoxy-4-benzoyloxy-5.6-methylendioxy-aporphin, O-Benzoyl-d-bulbocapnin** $C_{26}H_{23}O_5N = CH_3\cdot NC_{17}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus d-Bulbocapnin und Benzoylchlorid in kalter verdünnter Natronlauge + Äther (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 625). — Rhombisch bisphenoidische Krystalle (aus Äther) (BLASS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 961). F: 202—203°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: +92,7° (Chloroform; c = 1,6). — Geht bei der Oxydation mit Jod in siedendem Alkohol in O-Benzoyl-didehydrobulbocapninjodid (S. 485) über. Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid „Dibenzoylbulbocapnin" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779).

**d-Bulbocapnin-methyläther-hydroxymethylat** $C_{21}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{17}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von d-Bulbocapnin-methyläther mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 629). — Die wäßr. Lösung von (nicht näher beschriebenem) d-Bulbocapnin-methyläther-hydroxymethylat gibt bei der Destillation im Vakuum Bulbocapnimethin-methyläther (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 778) und 10-Dimethylamino-5.6-dimethoxy-3.4-methylendioxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779) (G., K.; G., *Ar.* **253**, 266, 270). — Jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$. Krystalle (aus Methanol). F: 245—247° (G., K.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in Chloroform (G., K.). $[\alpha]_D^{20}$: +163,7° (Alkohol; c = 1,5) (G., K.).

**O-Benzoyl-d-bulbocapnin-hydroxymethylat** $C_{27}H_{27}O_6N = (HO)(CH_3)_2NC_{17}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. — Jodid $C_{27}H_{26}O_5N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von O-Benzoyl-d-bulbocapnin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 627). Blättchen (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 228° bis 230°. Leicht löslich in Methanol, Chloroform und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +28,1° (Chloroform; c = 1,6).

### b) *Derivate des opt. akt. 3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-aporphins, das sterisch dem l-Bulbocapnin entspricht.*

**Linksdrehendes 3.4-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, l-Bulbocapnin-methyläther** $C_{20}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NC_{17}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Spaltung von dl-Bulbocapnin-methyläther mit d-Weinsäure (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 620). — Krystalle. F: 130—131°. $[\alpha]_D^{20}$: —246,5° (Chloroform; c = 1,7).

### c) *Derivate des opt. inakt. 3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-aporphins.*

**Inaktives 4-Oxy-3-methoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, dl-Bulbocapnin** $C_{19}H_{19}O_4N = CH_3\cdot NC_{17}H_{12}O_2(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Durch Verseifung von O-Benzoyl-dl-bulbo-

capnin mit Natriummethylat-Lösung (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 628). — Krystalle. F: 209° bis 210°. — Wird durch d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten gespalten.

**Inaktives 3.4-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-aporphin, dl-Bulbocapnin-methyläther** $C_{20}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_{17}H_{13}O_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Didehydrobulbocapninmethylätherjodid (S. 485) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 619). — Gelbliche, rhombisch bipyramidale Krystalle (aus Äther) (BLASS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 961). F: 136°. Löslich in Äther. — Läßt sich über die Ditartrate in d- und l-Bulbocapnin-methyläther spalten.

**Inaktives 3-Methoxy-4-benzoyloxy-5.6-methylendioxy-aporphin, O-Benzoyl-dl-bulbocapnin** $C_{26}H_{23}O_5N = CH_3 \cdot NC_{17}H_{13}O_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Bei der Reduktion von O-Benzoyl-didehydrobulbocapninjodid (S. 485) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GADAMER, KUNTZE, *Ar.* **249**, 627). — Krystalle (aus Äther). F: 201—202°.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Anhydrodihydrokryptopin B"** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Anhydrodihydrokryptopin A (S. 471) mit Alkohol (PERKIN, *Soc.* **109**, 941). Neben Anhydrodihydrokryptopin A beim Kochen von Isodihydrokryptopin-α- oder β-chlorid (S. 476) oder Tetrahydroanhydroepiberberinmethylsulfat (S. 476) mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge (PER., *Soc.* **109**, 937, 941; **113**, 514). Bei der Reduktion von Anhydrokryptopin (S. 485) mit 4%igem Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure bei ca. 80° (PER., *Soc.* **109**, 989). — Monokline Prismen (aus Methanol) (PORTER, *Soc.* **109**, 942). F: 126—127° (PER., *Soc.* **109**, 941). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in Petroläther (PER., *Soc.* **109**, 941). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder bei 3-tägigem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Dampfbad Oxytetrahydroanhydrokryptopin (S. 509) (PER., *Soc.* **109**, 948). — Die essigsaure Lösung gibt mit Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung, die beim Stehenlassen purpurrot wird (PER., *Soc.* **109**, 941). — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 225° (PER., *Soc.* **109**, 943). — $2C_{21}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle. F: ca. 223° (PER., *Soc.* **109**, 943).

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, *Soc.* **109**, 943). — Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man Methylisoanhydrodihydrokryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779). — $C_{22}H_{26}O_4N \cdot Cl$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: ca. 240° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und siedendem Methanol, schwer in kaltem Eisessig. Die essigsaure Lösung gibt mit Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung, die bald tiefviolett wird und auf Zusatz von wenig Wasser erst in Blau, dann in Grün übergeht. — $C_{22}H_{26}O_4N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 238°. Schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_4N \cdot SO_4CH_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 245°. Bei der Einw. von Eisessig und Schwefelsäure entsteht eine rote Färbung.

2. ***6.7-Dioxy-1-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Dihydroanhydroisokryptopin"** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Isokryptopinchlorid (S. 488) mit Natriumamalgam und Wasser auf dem Dampfbad, neben anderen Produkten (PERKIN, *Soc.* **115**, 748). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (P., *Soc.* **115**, 748). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, siedendem Benzol und Aceton (P., *Soc.* **115**, 748). — Liefert bei der Oxydation 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 3.4-Methylendioxy-o-toluylsäure (P., *Soc.* **115**, 721). — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (P., *Soc.* **115**, 749). Leicht löslich in siedendem Wasser. Sehr schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure. — $C_{21}H_{23}O_4N + HI$. Warzen (aus Alkohol). F: ca. 250—255° (Zers.) (P., *Soc.* **115**, 749). Schwer löslich in Alkohol.

3. *7.8-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

a) ***Derivate der optisch aktiven Form.***

**Linksdrehendes 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), von PYMAN (*Soc.* **103**, 836) als Anhydromethylcanadin C und l-N-Methylisotetrahydroberberin bezeichnet. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von l-Canadin mit Methyljodid und Methanol, nachfolgenden Umsetzen der entstandenen l-Canadin-jodmethylate mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 829, 836). — Prismen (aus Alkohol). F: 101—102° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und kaltem Essigester. $[\alpha]_D$: —113,6° (Chloroform; c = 1). — Entfärbt Brom in Chloroform und Kaliumpermanganat in saurer Lösung. — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln. F: 229° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 230° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **103**, 837). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Entfärbt wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung.

b) ***Derivate der optisch inaktiven Form.***

**Optisch inaktives 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel, von PYMAN (*Soc.* **103**, 835) als Anhydromethylcanadin B und dl-N-Methylisotetrahydroberberin, von PERKIN (*Soc.* **109**, 842, 950) als N-Methylisotetrahydroberberin B, von PERKIN (*Soc.* **113**, 729, 748) als N-Methylisotetrahydroanhydroberberin B, von FREUND, FLEISCHER (*A.* **409**, 197, 245) als B-des-N-Methyltetrahydroberberin bezeichnet. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen der alkoholisch-wäßrigen Lösung von 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin (S. 470) auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 834). Neben der linksdrehenden Form beim Kochen von l-Canadin mit Methyljodid und Methanol, nachfolgenden Behandeln der entstandenen l-Canadin-jodmethylate mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck auf dem Wasserbad (PY., *Soc.* **103**, 829, 832, 835). Beim Erhitzen von Tetrahydroberberin (S. 474) mit Methyljodid auf dem Wasserbad, Behandeln der entstandenen 8-Methyltetrahydroberberiniumjodide (*Hptw. Bd. XXVII, S. 490*) mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck; beim Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum oder beim Kochen mit Alkalilauge entsteht daneben 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin (PY., *Soc.* **103**, 828, 835; FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 245). Beim Behandeln von Tetrahydroberberin mit Dimethylsulfat in Benzol und nachfolgenden Erhitzen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge (MCDAVID, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1222; PER., *Soc.* **109**, 950). Aus inakt. 8-Methyl-tetrahydroberberinium-β-chlorid bei Einw. von methylalkoholischer Kalilauge (PER., *Soc.* **113**, 759). Bei der Reduktion von 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin („Anhydromethylberberin") (S. 486) mit Natriumamalgam und Salzsäure oder verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (PER., *Soc.* **113**, 748). — Prismen (aus Alkohol), Warzen (aus Methanol). F: 114—115° (korr.) (PY., *Soc.* **103**, 835; PER., *Soc.* **109**, 951), 112,5—113° (FR., FL.). Optische Inaktivität: PY., *Soc.* **103**, 835. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Chloroform, sehr leicht in heißem Essigester (PY., *Soc.* **103**, 835). Die alkoh. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch (PY., *Soc.* **103**, 835). — Entfärbt Brom in Chloroform und Kaliumpermanganat in saurer Lösung (PY., *Soc.* **103**, 835). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in essigsaurer Lösung Hydro-B-des-N-methyltetrahydroberberin (FR., FL.). — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 258° (PY., *Soc.* **103**, 836), bei 253° (FR., FL.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; sehr schwer in heißer verdünnter Salzsäure (PY.). — $C_{21}H_{23}O_4N + HI$. Nadeln. F: 225° (Zers.) (PER., *Soc.* **113**, 748).

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 836). Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei kurzem Kochen der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, *Soc.* **109**, 951). — Das

Jodid liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge 3.4-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-2-dimethylaminomethyl-2'-vinyl-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 780) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 247). Die letztgenannte Verbindung erhält man auch beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge (PER.). — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N \cdot I$. Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Methanol). F: 231° (korr.) (PY.), 215—220° (PER.); zersetzt sich bei 228° (FR., FL.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (PY.), leicht löslich in siedendem Methanol (PER.). Entfärbt wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung (PY.). Die essigsaure Lösung gibt mit Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die bräunlichgrün und auf Zusatz von Wasser indigoblau wird (PER.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_4N \cdot SO_4CH_3$. Prismen (aus Methanol). F: 210—212° (PER.). Leicht löslich in heißem Methanol und heißem Wasser.

**Optisch inaktives 2-Benzyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „N-Benzyl-isotetrahydroberberin" $C_{27}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von inakt. 8-Benzyl-tetrahydroberberinium-α- oder β-chlorid (S. 475) mit alkoh. Kalilauge auf dem Dampfbad (MCDAVID, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1224). — Amorph. — Das Hydrochlorid gibt mit Brom in Chloroform das Hydrochlorid des Benzylisotetrahydroberberindibromids (S. 464). — $C_{27}H_{27}O_4N + HCl$ (bei 120°). Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. — Hydrojodid. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

**Hydroxymethylat** $C_{28}H_{31}O_5N = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)NC_{18}H_{14}O_2(O \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{28}H_{30}O_4N \cdot I$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit überschüssigem Methyljodid (MCDAVID, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1225). Prismen (aus Alkohol). F: 187°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Umsetzen des Reaktionsprodukts mit siedendem Methyljodid „Anhydro-N-benzylisotetrahydroberberinmethylhydroxyd-jodmethylat" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 780).

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$), von PYMAN (*Soc.* **103**, 833) als Anhydromethylcanadin A, von PERKIN (*Soc.* **109**, 952) als N-Methylisotetrahydroberberin A, von FREUND, FLEISCHER (*A.* **409**, 245) als A-des-N-Methyltetrahydroberberin bezeichnet. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von l-Canadin (S. 473) mit Methyljodid und Methanol, nachfolgenden Umsetzen des entstandenen Gemisches der l-Canadin-jodmethylate mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 830, 833). Neben inakt. 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen von Tetrahydroberberin (S. 474) mit Methyljodid auf dem Wasserbad, Behandeln des entstandenen Gemisches der 8-Methyl-tetrahydroberberiniumjodide *(Hptw. Bd. XXVII, S. 490)* mit Silberoxyd in Wasser und nachfolgenden Eindampfen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts im Vakuum oder Kochen mit Alkalilauge (PY., *Soc.* **103**, 828, 833; FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 245). — Nadeln (aus Essigester), Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136° (korr.) (PY.), 133—134° (FR., FL.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Essigester und Äther, leicht in Chloroform (PY.). Ist optisch inaktiv (PY.). — Entfärbt Brom in Chloroform und Kaliumpermanganat in saurer Lösung (PY.). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol und Schwefelsäure bei 35—40° 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin (S. 465) (FR., FL.). Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure inakt. 8-Methyl-tetrahydroberberinium-β-chlorid (S. 474) (PY.). Bei wiederholtem Eindampfen der alkoholisch-wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad erhält man inakt. 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 464) (PY.). — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Tafeln mit $3^1/_2 H_2O$ (PY.). Verliert bei 100° $2^1/_2 H_2O$. Sintert bei ca. 150—155° (korr.). Schmilzt nicht bis 288°. Leicht löslich in heißem Wasser.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **103**, 834). Das methylschwefelsaure Salz bildet sich aus der vorangehenden

Verbindung und Dimethylsulfat in heißem Benzol (PERKIN, *Soc.* **109**, 952). — Das methylschwefelsaure Salz gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 3.4-Dimethoxy-4′.5′-methylendioxy-2-dimethylaminomethyl-2′-vinyl-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 780) (PER.). — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. Alkoholhaltige Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Methanol). Schmilzt (bei 100° getrocknet) bei 145—147° und zersetzt sich bei ca. 200—205° (PER.). Die alkoholhaltige Substanz wird bei ca. 220° braun und sintert bei 225° (korr.; Zers.) (PY.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (PY.). Entfärbt wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung (PY.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Warzen (aus Wasser). F: ca. 233° (PER.). Leicht löslich in heißem Wasser.

**8-Äthyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin**, „des-N-Äthyltetrahydroberberin" $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von l-Canadin (S. 473) mit überschüssigem Äthyljodid, nachfolgenden Umsetzen des entstandenen Gemisches der l-Canadinjodäthylate mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Eindampfen der alkoh. Lösung des Reaktionsprodukts im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad (VOSS, GADAMER, *Ar.* **248**, 77). Beim Erhitzen von Tetrahydroberberin (S. 474) mit überschüssigem Äthyljodid unter Druck, Behandeln des Gemisches der entstandenen 8-Äthyl-tetrahydroberberiniumjodide (vgl. *Hptw. Bd. XXVII, S. 490*) mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol und nachfolgenden Trocknen des Reaktionsprodukts im Vakuum bei 50—55° oder im Wasserstoffstrom bei 100° oder Kochen mit Alkalilauge (V., G., *Ar.* **248**, 68, 74; FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 249). — Krystalle (aus Aceton). F: 132,5° (V., G.), 132° (FR., FL.). Ist optisch inaktiv (V., G.). Reagiert gegen Lackmus sehr schwach alkalisch (V., G.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol (V., G.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 40—50° Hydro-des-N-äthyltetrahydroberberin (S. 465) (FR., FL.). Wird durch Kochen mit Alkohol zersetzt (V., G.). Beim wiederholten Behandeln mit n-Schwefelsäure erhält man inakt. 8-Äthyl-tetrahydroberberiniumdisulfat (V., G.). — $C_{22}H_{25}O_4N + HCl$ (bei 100°). Krystalle. F: 185° (V., G.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in heißem verdünntem Alkohol und in stark verdünnter Salzsäure. — Nitrat. Grünliche Krystalle. F: 165—166° (V., G.). — $C_{22}H_{25}O_4N + H_2SO_4$. Grünliche Nadeln. F: 260° (V., G.).

5. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin**, „Anhydrodihydrokryptopin A" $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Neben Anhydrodihydrokryptopin B beim Kochen von Isodihydrokryptopin-α- oder β-chlorid (S. 476) oder Tetrahydroanhydroepiberberinmethylsulfat (S. 476) mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **109**, 937; **113**, 514). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Aceton oder Benzol). F: 178° (P., *Soc.* **109**, 939). Schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol (P., *Soc.* **109**, 938). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedender verdünnter Salzsäure Dihydroanhydrodihydrokryptopin A (S. 465) und Isodihydrokryptopin-β-chlorid (P., *Soc.* **115**, 756). Geht beim Kochen mit Alkohol in Anhydrodihydrokryptopin B (S. 468) über (P., *Soc.* **109**, 939). Bei wiederholtem Eindampfen des Hydrochlorids mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Isodihydrokryptopin-β-chlorid (P., *Soc.* **109**, 939). — Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung, die bei langem Aufbewahren bläulichviolett wird (P., *Soc.* **109**, 939). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt nicht bis 250° (P., *Soc.* **109**, 939). — $2C_{21}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle. Zersetzt sich bei 215—220° (P., *Soc.* **109**, 939). Schwer löslich in heißem Wasser.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in heißem Benzol (PERKIN, *Soc.* **109**, 940). — Das methylschwefelsaure Salz gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Methylisoanhydrodihydrokryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 779). — Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 215—220°. Sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. Prismen. F: 235—240° (Sintern bei 230°). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 240—242° (Sintern bei etwa 190°). Sehr leicht löslich in Wasser.

6. ***Dioxy-Verbindung*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Pseudoanhydrodihydrokryptopin A** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von Pseudokryptopinchlorid (S. 490) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge auf dem Dampfbad (PERKIN, *Soc.* **115**, 769). — Monokline (BARKER) Nadeln (aus Methanol). F: 112°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther. — Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine tief orangerote Färbung, die auf Zusatz von verd. Salpetersäure karmoisinrot wird. — Hydrojodid. Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Blättchen (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in warmem Benzol (PERKIN, *Soc.* **115**, 771). — Beim Erhitzen des methylschwefelsauren Salzes mit Natriumamalgam in Wasser auf dem Dampfbad erhält man Pseudokryptopiden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 646). — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz und Kaliumjodid in heißem Wasser (P.). Prismatische Nadeln (aus Methanol). F: 197—200° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Methanol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 175—180° (Zers.) (P.). Leicht löslich in heißem Methanol und Wasser.

7. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, Formel I.

a) ***Derivate des opt. akt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins, das sterisch dem d-Canadin entspricht.***

**Rechtsdrehendes 11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy - berbin, d - Canadin** $C_{20}H_{21}O_4N$, Formel II (*S. 489*). *B.* Zur Bildung durch Spaltung von dl-Canadinhydrochlorid

I. II.

mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure nach GADAMER (*Ar.* **239**, 657) vgl. Voss, G., *Ar.* **248**, 56. — F: 132,5° (V., G.). Wird allmählich gelb (V., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in verd. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur Berberin (G., *Ar.* **253**, 278). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Äthyljodid auf dem Wasserbad zwei diastereoisomere d-Canadin-jodäthylate (s. u.) (V., G.).

**Akt. 8 - Äthyl - 11.12 - dimethoxy - 2.3 - methylendioxy - berbiniumhydroxyd, d-Canadin-hydroxyäthylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von d-Canadin mit überschüssigem Äthyljodid auf dem Wasserbad; die beiden Formen lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen (Voss, GADAMER, *Ar.* **248**, 59). — Niedrigerschmelzendes Chlorid, α-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem α-Jodid und überschüssigem Silberchlorid in heißem Wasser (V., G.). Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 233°. $[\alpha]_D^{20}$: +128,3° (verd. Alkohol; c = 0,9). — Höherschmelzendes Chlorid, β-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem β-Jodid und überschüssigem Silberchlorid in heißem Wasser (V., G.). Nadeln und kleine Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt lufttrocken bei 236° und wasserfrei bei 245°. $[\alpha]_D^{20}$: +138,5° (verd. Alkohol; c = 0,6). — Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (V., G.). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +92,2° (verd. Alkohol; c = 1). Geht beim Erhitzen auf 180—185° im Wasserstoffstrom teilweise in das β-Jodid über. — Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. Derbe Krystalle und gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (V., G.). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +115° (verd. Alkohol; c = 1). — α-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbliche Krystalle. Schmilzt bei 145° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 220° (Zers.) (V., G.). $[\alpha]_D^{20}$: +121° (verd. Alkohol; c = 1). — β-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 135° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 235° (Zers.) (V., G.). $[\alpha]_D^{20}$: +130,7° (verd. Alkohol; c = 1).

b) ***Derivate des opt. akt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins, das sterisch dem l-Canadin entspricht.***

**Linksdrehendes 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbin, l-Canadin** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 489*). *B.* Zur Bildung durch Spaltung von dl-Canadinhydrochlorid mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure nach GADAMER (*Ar.* **239**, 657) vgl. Voss, G., *Ar.* **248**, 56. — Wird allmählich gelb (V., G.). — Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Methanol zwei diastereoisomere l-Canadin-jodmethylate (s. u.) (JOWETT, PYMAN, *Soc.* **103**, 296).

**Akt. 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, l-Canadin-hydroxymethylat** $C_{21}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$ (*S. 489*). *V.* Das α-Chlorid findet sich in der Rinde von Xanthoxylum brachyacanthum (JOWETT, PYMAN, *Soc.* **103**, 295). — *B.* Das Jodid entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von l-Canadin mit Methyljodid und Methanol; man verwandelt die beiden Formen durch Umsetzung mit Silberchlorid in Wasser in die entsprechenden Chloride, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden (J., PY.). — Das α-Jodid liefert beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in siedendem Wasser und nachfolgenden Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad ein Gemisch von linksdrehendem und inaktivem 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (J., PY.; PY., *Soc.* **103**, 829 Anm.). Das Gemisch von α- und β-Jodid gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und nachfolgenden Eindampfen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad unter gewöhnlichem Druck linksdrehendes und inaktives 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 469) (PY., *Soc.* **103**, 829); beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter vermindertem Druck erhält man neben geringen Mengen dieser Verbindungen hauptsächlich 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-desdihydro-berbin (S. 470) (PY., *Soc.* **103**, 830). — α-Chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 262° (korr.; Zers.) (J., PY.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Aceton (J., PY.). $[\alpha]_D$: —137° (Wasser; c = 4) (J., PY.). Physiologische Wirkung: LAIDLAW, *Soc.* **103**, 293; *J. Pharmacol. exp. Ther.* **4**, 461; *C.* **1914** I, 905. — β-Chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl$. Prismen mit $6H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 100° $5H_2O$, den Rest des Wassers erst bei ca. 200° (J., PY.). Schmilzt nach dem Trocknen bei 100° zwischen 200° und 262° je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens. Schwer löslich in kaltem Wasser. Physiologische Wirkung: L. — α-Jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Durch Umsetzung des α-Chlorids mit Kaliumjodid in Wasser (J., PY.). Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 220° (korr.) und geht oberhalb des Schmelzpunkts in das β-Jodid über. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — β-Jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Durch Umsetzung des β-Chlorids mit Kaliumjodid in Wasser (J., PY.). Beim Erhitzen des α-Jodids über den Schmelzpunkt (J., PY.). Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 264° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Akt. 8-Äthyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, l-Canadin-hydroxyäthylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von l-Canadin mit überschüssigem Äthyljodid auf dem Wasserbad; die beiden Formen werden durch Krystallisation aus Alkohol getrennt (Voss, GADAMER, *Ar.* **248**, 59). — α-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem α-Jodid und überschüssigem Silberchlorid in heißem Wasser (V., G.). Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 233°. $[\alpha]_D^{20}$: —127,3° (verd. Alkohol; c = 0,8). — β-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem β-Jodid und überschüssigem Silberchlorid in heißem Wasser (V., G.). Nadeln und kleine Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt lufttrocken bei 236° und wasserfrei bei 245°. $[\alpha]_D^{20}$: —138,8° (verd. Alkohol; c = 0,9). — α-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (V., G.). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —91,5° (verd. Alkohol; c = 1). — β-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. Derbe Krystalle und gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (V., G.). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —115,3° (c = 1). — α-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbliche Krystalle. Schmilzt bei 145° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 220° (Zers.) (V., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —119,6° (verd. Alkohol; c = 1). — β-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 135° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 235° (Zers.) (V., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —129,8° (c = 1).

### c) *Derivate des opt. inakt. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbins.*

**Inakt. 11-Oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-berbin, „Tetrahydroberberrubin"** $C_{19}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, BURGER, *B.* **59** [1926], 1486; SP., LEITHE, *B.* **63** [1930], 3007. — *B.* Beim Erhitzen von Berberrubin (S. 513) mit Zink, verd. Schwefelsäure und Essigsäure (FRERICHS, *Ar.* **248**, 283). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167—168° (FR.),

187—188° (Sp., L.). Wird beim Aufbewahren allmählich rötlich (Fr.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol (Fr.). Bildet mit Salzsäure ein in Wasser schwer lösliches Hydrochlorid (Fr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die allmählich in Grün, dann in Blaugrün übergeht (Fr.).

**Inakt. 11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy-berbin, dl-Canadin, Dihydrodesoxyberberin, „Tetrahydroberberin", „Hydroberberin",** Tetrahydroanhydroberberin $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 489). B.* {Beim Kochen von Berberin ... (Hlasiwetz, v. Gilm, *A. Spl.* **2**, 191; Link, *Ar.* **230**, 292}; vgl. Voss, Gadamer, *Ar.* **248**, 55; Faltis, *M.* **31**, 567). Bei der elektrolytischen Reduktion von Berberiniumsulfat in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 40° bis 50° (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 244). Bei der elektrolytischen Reduktion von „Oxyberberin" (S. 537) in alkoh. Schwefelsäure (Perkin, *Soc.* **113**, 764). Beim Kochen von Neooxyberberin (S. 521) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (Per., *Soc.* **99**, 1697). Reinigung: Per., *Soc.* **113**, 741 Anm. — Monoklin (Porter, *Soc.* **113**, 742). F: 174° (Per., *Soc.* **113**, 742 Anm.), 167,5—168,5° (Fal.). — Mikrochemische Reaktionen: Bolland, *M.* **32**, 123. — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$. Löslich in heißem Wasser und heißem Chloroform (Ga., *Ar.* **248**, 678).

**Inakt. 12 - Methoxy - 11 - äthoxy - 2.3 - methylen-dioxy-berbin, „Tetrahydrohomoberberin"** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des Chlorids des Berberrubinäthyläthers (S. 514) mit Zink, verd. Schwefelsäure und Essigsäure bei Gegenwart von etwas Platin auf dem Wasserbad (Frerichs, Stoepel, *Ar.* **251**, 329). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie „Tetrahydroberberin".

**Inakt. 8 - Methyl - 11.12 - dimethoxy - 2.3 - methylendioxy - berbiniumhydroxyd, inakt. 8 - Methyl - tetrahydroberberiniumhydroxyd, dl - Canadin - hydroxymethylat** $C_{21}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 490). B.* Das $\beta$-Chlorid bildet sich beim Kochen von 8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydroberbin (S. 470) mit verd. Alkohol und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure (Pyman, *Soc.* **103**, 833). Die beiden Chloride entstehen bei der Reduktion von 8-Methyl-dihydroberberiniumchlorid (S. 487) mit Natriumamalgam und siedender Salzsäure, neben Dihydromethylisotetrahydroanhydroberberin (S. 463) (Perkin, *Soc.* **113**, 732, 758). Salze des inakt. 8-Methyltetrahydroberberiniumhydroxyds, die vermutlich Gemische der diastereoisomeren dl-Formen sind, entstehen: beim Behandeln von Tetrahydroberberin mit Dimethylsulfat in Benzol (McDavid, Perkin, Robinson, *Soc.* **101**, 1222); bei der elektrolytischen Reduktion von 8-Methyl-dihydroberberiniumjodid in alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure bei 50° (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 248); beim Kochen von Dihydroallokryptopin (S. 509) mit Phosphoroxychlorid (Gadamer, *Ar.* **258** [1920], 159). — Das $\beta$-Chlorid gibt bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge inakt. 2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 469) (Per., *Soc.* **113**, 759). Dieses erhält man auch beim Erhitzen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge (Per., *Soc.* **109**, 950). — $\alpha$-Chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl$. F: 145—150°(?) (Per., *Soc.* **113**, 758). Physiologische Wirkung: Laidlaw, *Soc.* **103**, 826; *J. Pharmacol. exp. Ther.* **4**, 461; *C.* **1914** I, 905. — $\beta$-Chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl$. F: 288° (korr.; Zers.) (Py.), 280—285° (Per.). Physiologische Wirkung: Lai. — Das Gemisch der Chloride wird in der Literatur auch als Isodihydroallokryptopinchlorid bezeichnet. — $\beta$-Carbonat $C_{21}H_{24}O_4N(CO_3H)$. Krystalle mit $4H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen bei 100° bei 165—167° (korr.; Zers.) (Py.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Salze, die vermutlich Gemische der diastereoisomeren Formen sind: Gadamer, *Ar.* **248**, 680; **258**, 159; Fr., Fl., *A.* **409**, 248; McD., Per., Ro., *Soc.* **101**, 1222.

*S. 490, Z. 27 v. u. hinter: „Vakuum" füge ein: „oder beim Kochen mit Alkalilauge".*

**Inakt. 8-Äthyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, inakt. 8-Äthyl-tetrahydroberberiniumhydroxyd, dl-Canadin-hydroxyäthylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 490). B.* Zwei diastereoisomere Formen des Chlorids entstehen beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen der entsprechenden Chloride des d- und l-Canadin-hydroxyäthylats in verd. Alkohol (Voss, Gadamer, *Ar.* **248**, 64). Analog entstehen die beiden diastereoisomeren Formen des Jodids aus äquimolekularen Mengen der entsprechenden Jodide des d- und l-Canadin-hydroxyäthylats in verd. Alkohol (V., G., *Ar.* **248**, 61). — Das Gemisch der diastereoisomeren Jodide gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge des -N-Äthyltetrahydroberberin (S. 471) (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 249). — $\alpha$-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle. F: 233° (V., G.). — $\beta$-Chlorid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. Krystalle. Schmilzt

lufttrocken und wasserfrei bei 260° (V., G.). — α-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 187° (V., G.). — β-Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln. F: 240° (V., G.). — α-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1{}^1/_2H_2O$. Gelbliche Krystalle. Schmilzt bei 145° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 220° (Zers.) (V., G.). — β-Nitrat $C_{22}H_{26}O_4N\cdot NO_3 + 1{}^1/_2H_2O$. Gelbliche Krystalle. Schmilzt bei 135° im Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 235° (Zers.) (V., G.). — Disulfat (vermutlich Gemisch von diastereoisomeren Formen): V., G.

**Inakt. 8-Benzyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbiniumhydroxyd, inakt. 8-Benzyl-tetrahydroberberiniumhydroxyd** $C_{27}H_{29}O_5N = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht in zwei diastereoisomeren dl-Formen beim Erhitzen von Tetrahydroberberin mit Benzylchlorid auf 100°; die beiden Formen lassen sich durch Krystallisation aus Wasser trennen (McDavid, Perkin, Robinson, *Soc.* 101, 1223). — Das α- und β-Chlorid liefern beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Dampfbad N-Benzyl-isotetrahydroberberin (S. 470). — α-Chlorid $C_{27}H_{28}O_4N\cdot Cl$. Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 197°, wasserfrei bei 203°. — β-Chlorid $C_{27}H_{28}O_4N\cdot Cl$. Krystalle mit $6H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt waserhaltig bei 87°, wasserfrei bei 165°. — Beide Formen geben beim Krystallisieren aus Alkohol ein Chlorid $C_{27}H_{28}O_4N\cdot Cl + C_2H_6O$ [Prismen; F: 200°].

**Inakt. 14-Chlor-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-berbin, „Chlor-tetrahydroberberrubin"** $C_{19}H_{18}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Chlorberberrubin (S. 515) mit Zink, verd. Schwefelsäure und Essigsäure bei Gegenwart von Platin auf dem Wasserbad (Freerichs, Stoepel, *Ar.* 251, 336). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Wasser. — Bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Hydrochlorid.

**Inakt. 14-Brom-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-berbin, „Brom-tetrahydroberberrubin"** $C_{19}H_{18}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Bromberberrubin mit Zink, verd. Schwefelsäure und Essigsäure bei Gegenwart von Platin auf dem Wasserbad (Freerichs, Stoepel, *Ar.* 251, 338). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser.

8. ***12.13-Dioxy-2.3-methylendioxy-berbin*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**12.13-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-berbin, „Tetrahydropseudoberberin"** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus 1-Veratryl-norhydrohydrastinin (S. 463) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Methylal oder beim Erwärmen mit Formaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung und darauffolgenden Behandeln mit konz. Salzsäure (Haworth, Perkin, Rankin, *Soc.* 125 [1924], 1696; vgl. Pictet, Gams, *B.* 44, 2484; Buck, Davis, *Am. Soc.* 52 [1930], 660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (H., Per., R.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Alkohol, schwer in Äther (H., Per., R.).

9. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-berbin*** $C_{18}N_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2.3-Dimethoxy-11.12-methylendioxy-berbin, „Tetrahydroepiberberin", Tetrahydroanhydroepiberberin** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von Isodihydrokryptopin-α- oder β-chlorid (S. 476) auf 270° bezw. 300° (Perkin, *Soc.* 113, 510). Bei der Reduktion von Dihydroanhydroepiberberin (S. 488) mit Zinn und siedender verdünnter Salzsäure (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Schwer löslich in siedendem Methanol und kaltem Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Jod in siedendem Alkohol oder mit Mercuriacetat in heißer verdünnter Essigsäure Epiberberin (S. 517). — Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure nach einiger Zeit Violettfärbung. — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 285—290° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Eisessig.

**8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-berbiniumhydroxyd** $C_{21}H_{25}O_5N$ = $(HO)(CH_3)NC_{18}H_{15}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Erhitzen von Dihydrokryptopin (S. 510) mit Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid; man trennt die beiden Formen durch Krystallisation aus Wasser (PERKIN, *Soc.* **109**, 933). Das $\beta$-Chlorid entsteht bei der Reduktion von Isokryptopinchlorid (S. 488) mit Natriumamalgam in Wasser auf dem Dampfbad (P., *Soc.* **115**, 721, 748), bei der Reduktion von Anhydrodihydrokryptopin A (S. 471) mit Natriumamalgam und siedender verdünnter Salzsäure, neben Dihydroanhydrodihydrokryptopin A (P., *Soc.* **115**, 756) sowie beim wiederholten Eindampfen von salzsaurem Anhydrodihydrokryptopin A mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad (P., *Soc.* **109**, 939). — Das $\alpha$- und $\beta$-Chlorid geben beim Erhitzen auf 270° bezw. 300° Tetrahydroanhydroepiberberin (P., *Soc.* **113**, 510). Das $\alpha$- und $\beta$-Chlorid, $\alpha$-Bromid und $\alpha$-Methylsulfat liefern beim Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge Anhydrodihydrokryptopin A und B (S. 471 bezw. S. 468) (P., *Soc.* **109**, 937; **113**, 513).

$\alpha$-Chlorid, Isodihydrokryptopin-$\alpha$-chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl$. Krystalle mit $4H_2O$ (aus Wasser). Triklin pinakoidal (BARKER, *Soc.* **109**, 936). Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 95° und wird dann wieder fest (PERKIN, *Soc.* **109**, 935). Schmilzt wasserfrei bei 165° (Zers.), erstarrt wieder und zersetzt sich bei 230°. Leicht löslich in Wasser. — $\beta$-Chlorid, Isodihydrokryptopin-$\beta$-chlorid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei ca. 210° dunkel, bei 230° ziegelrot und schmilzt nicht bis 260° (P., *Soc.* **109**, 934). Sehr schwer löslich in Wasser. — $\alpha$-Bromid, Isodihydrokryptopin-$\alpha$-bromid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot Br$. *B.* Aus dem $\alpha$-Chlorid und Äthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Dampfbad (P., *Soc.* **109**, 937). Nadeln (aus Wasser). Wird bei 235° dunkel und schmilzt nicht bis 270°. Löslich in Wasser. — $\alpha$-Jodid, Isodihydrokryptopin-$\alpha$-jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Aus dem $\alpha$-Chlorid und Kaliumjodid in wäßr. Lösung (P., *Soc.* **109**, 936). Aus dem $\alpha$-Methylsulfat und Kaliumjodid in heißer wäßriger Lösung (P., *Soc.* **113**, 513). Prismen. Zersetzt sich bei 275—280° (P., *Soc.* **109**, 937), bei 275° (P., *Soc.* **113**, 513). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (P., *Soc.* **109**, 937). — $\beta$-Jodid, Isodihydrokryptopin-$\beta$-jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$ (bei 100°). *B.* Aus dem $\beta$-Chlorid und Kaliumjodid in heißer wäßriger Lösung (P., *Soc.* **109**, 934). Blättchen. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $\alpha$-Methylsulfat, Tetrahydroanhydroepiberberinmethylsulfat $C_{21}H_{24}O_4N\cdot SO_4CH_3 + 3H_2O$. *B.* Aus Tetrahydroanhydroepiberberin und Dimethylsulfat in Benzol (P., *Soc.* **113**, 513). Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 255—260° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Methanol und siedendem Wasser. Gibt bei der Einw. von Kaliumjodid in heißer wäßriger Lösung das $\alpha$-Jodid. — $\alpha$-Chloroplatinat $2C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 215° (P., *Soc.* **109**, 936). — $\beta$-Chloroplatinat $2C_{21}H_{24}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei 250—253° (P., *Soc.* **109**, 934). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser.

10. ***5'.6'-Dioxy-7.8-methylendioxy-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]*** $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**5'.6'-Dimethoxy-7.8-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]**, Dihydroisoanhydrokryptopin $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von Isoanhydrokryptopinhydrochlorid (S. 490) mit Natriumamalgam in verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei ca. 80° (PERKIN, *Soc.* **115**, 781). — Gelatineartige Masse. — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Prismen. F: ca. 215—218° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{19}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-1-methyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{19}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**7.8-Dimethoxy-1.2-dimethyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „des-N-Methyl-1-methyl-tetrahydroberberin" $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus 8.9-Dimethyl-tetrahydroberberiniumjodid (S. 477) durch Kochen mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol und nachfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd (FREUND,

COMMESSMANN, *A.* 397, 53). — Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 224—225° (Zers.). — Sulfat. F: 211—212°. — Nitrat. F: 198—199° (Zers.).

**Hydroxymethylat, 7.8 - Dimethoxy - 1.2.2 - trimethyl - 3 - [4.5 - methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd** $C_{23}H_{29}O_5N$ = $(HO)(CH_3)_2NC_{19}H_{16}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 7.8-Dimethoxy-1.2-dimethyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 53). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 257° (Zers.). Einw. von Silberoxyd und Alkali: F., C.

2. ***7.8-Dioxy-4-methyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{19}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**7.8 - Dimethoxy - 2.4 - dimethyl - 3 - [4.5-methylendioxy - 2 - vinyl - phenyl] - 1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Höherschmelzende Form***, „des-N-Methyl-4-methyl-tetrahydroberberin". *B.* Beim Behandeln von 16-Methyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 478) mit Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 237). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 160—162°.

**Hydroxymethylat** $C_{23}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{19}H_{16}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von höherschmelzendem des-N-Methyl-4-methyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid unter Druck auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 238). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°.

b) ***Niedrigerschmelzende Form***, „Pseudo-des-N-methyl-4-methyl-tetrahydroberberin". *B.* Analog der höherschmelzenden Form aus Pseudo-16-methyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 239). — Säulen (aus absol. Alkohol). F: 104—106°. — Hydrochlorid. Säulen. Zersetzt sich bei 241°. Schwer löslich in verd. Alkohol.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-berbin*** $C_{19}H_{19}O_4N$, Formel I (R = H).

**11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy-9-methyl-berbin, 9-Methyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Methyl-tetrahydroberberin"** $C_{21}H_{23}O_4N$, Formel I (R = $CH_3$) *(S. 491)*. — Hydrojodid. F: 245—246° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 52).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.9-dimethyl-berbiniumhydroxyd, 8.9-Dimethyl-tetrahydroberberiniumhydroxyd** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{19}H_{17}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 9-Methyl-tetrahydroberberin (s. o.) mit Methyljodid (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 52). Säulen (aus verd. Alkohol). F: 263—264°. Leicht löslich in verd. Alkohol, schwerer löslich in Wasser und absol. Alkohol. Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Kaliumhydroxyd des-N-Methyl-1-methyl-tetrahydroberberin (S. 476).

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-berbin*** $C_{19}H_{19}O_4N$, Formel II (R = H).

**11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy - 16 - methyl-berbin** $C_{21}H_{23}O_4N$, Formel II (R = $CH_3$).

a) ***Höherschmelzende Form, 16-Methyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-tetrahydroberberin"***. *B.* Aus 16-Methyl-desoxyberberin (S. 492) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure oder bei der Reduktion mit Zinn und

Salzsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 234, 235). Bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-berberiniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FR., FL., *A.* **409**, 243). — Säulen (aus Alkohol + Chloroform). F: 211—212°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 16-Methyl-desoxyberberin.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{19}H_{17}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 16-Methyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 237). Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 247°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd des-N-Methyl-4-methyl-tetrahydroberberin.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-16-methyldihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Aus 16-Methyl-desoxyberberin oder 16-Methyl-berberiniumchlorid bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 235, 243). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 110—112°. — Bleibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform unverändert.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{19}H_{17}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$ *B.* Beim Erhitzen von Pseudo-16-methyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid unter Druck auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 238). Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 267—268°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd Pseudo-des-N-methyl-4-methyl-tetrahydroberberin.

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{21}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „des-N-Methyl-äthyltetrahydroberberin" $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus 9-Äthyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 479) oder Pseudo-9-äthyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 479) beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Kochen des öligen Reaktionsprodukts mit Kalilauge (FREUND, D. R. P. 242217; *C.* 1912 I, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1195; F., COMMESSMANN, *A.* **397**, 59, 60). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 134° (F., C.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (F.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 465) (F., C.). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (F., C.). — Sulfat. Tafeln. Zersetzt sich bei 239° (F., C.). — Nitrat. Tafeln. Zersetzt sich bei 152° (F., C.).

2.2-Dimethyl-7.8-dimethoxy-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{24}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{20}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{24}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von des-N-Methyl-äthyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 61). Plättchen. Zersetzt sich bei 230°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in siedendem verdünntem Alkohol und nachfolgenden Erhitzen mit Kalilauge des-N.N-Dimethyl-äthyltetrahydroberberin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 781).

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-berbin*** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-berbin $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Höherschmelzende Form, 9-Äthyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Äthyl-tetrahydroberberin"*** (*S. 491*). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Äthyl-desoxyberberin (S. 493) (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 57). Bei der Reduktion von 9-Äthyl-desoxyberberin mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (FR., D. R. P. 242217; *C.* 1912 I, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1195). Bei der Reduktion von 16-Oxy-9-äthyl-desoxyberberin mit Zinn und Salzsäure (FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 253). — F: 151° (FR., C.). — $C_{22}H_{25}O_4N + HCl$. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 260° (FR., FL.).

Hydroxymethylat $C_{23}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{20}H_{19}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Äthyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, D.R.P. 242217; *C.* 1912 I, 300; *Frdl.* 10, 1194, 1195; FR., COMMESSMANN, *A.* 397, 58). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228—229° (FR., C.). Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol ein öliges Reaktionsprodukt, das beim Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-äthyltetrahydroberberin (S. 478) liefert (FR.; FR., C.).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-9-äthyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-äthyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Äthyl-desoxyberberin (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 57). — Hellgelbgrüne Stäbchen oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 117—119°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 248°. — Sulfat. Täfelchen und Stäbchen. F: 236° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 210°.

Hydroxymethylat $C_{23}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{20}H_{19}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Pseudo-9-äthyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 60). Tetraederähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 211° (Zers.). Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen mit Kalilauge des-N-Methyl-äthyltetrahydroberberin (S. 478) liefert.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9.16-dimethyl-berbin*** $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9.16-dimethyl-berbin $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R=CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 9.16-Dimethyl-dihydrodesoxyberberin, „9.16-Dimethyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben der höherschmelzenden Form (s. u.) bei der elektrolytischen Reduktion von 9.16-Dimethyl-desoxyberberin in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 55; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* 409, 188, 222). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 146° (FR., C.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (FR., C.). — Hydrochlorid. Sandige Krystalle. F: 155° (Zers.) (FR., C.). — Sulfat. Plättchen oder Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 223° (Zers.) (FR., C.). — Nitrat. Zersetzt sich bei 198° (FR., C.).

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-9.16-dimethyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9.16-dimethyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 215° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 55, 56; FR., FLEISCHER, *A.* 409, 222). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol (FR., C.). — Hydrochlorid. Plättchen. Zersetzt sich bei 220° (FR., C.). — Sulfat. Nadeln und Säulen (aus Alkohol). F: 135—138° (Zers.) (FR., C.). Leicht löslich in warmem Alkohol. — Nitrat. Stäbchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 234° (FR., C.). Schwer löslich in verd. Alkohol.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{23}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-1-isopropyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-isopropyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{24}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$), von FREUND, LACHMANN, *A.* 397, 76 und FR., FLEISCHER, *A.* 409, 220 Anm. als b-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin bezeichnet. *B.* Beim Kochen von a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (S. 480) mit absol. Alkohol (FR., L., *A.* 397, 75). — Säulen (aus Alkohol). F: 102° bis 103° (FR., L.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (FR., L.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung entsteht 2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-isopropyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 466) (FR., L.). Liefert beim Kochen mit Eisessig, Übersättigen mit Soda und Versetzen mit Kaliumjodid 3″.4″-Dimethoxy-4′.5′-methylendioxy-1-methyl-7-isopropyl-1.4.7.8-tetrahydro-[dibenzo-1′.2′:2.3;1″.2″:5.6-indolizin]-jodmethylat (S. 481) (FR., L.). — Hydrochlorid. Sandige Krystalle. Zersetzt sich bei 226° (FR., L.). — Hydrojodid. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 218° (FR., L.). — $C_{24}H_{29}O_4N + HNO_3$. Spieße (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 197° (FR., L.).

Hydroxymethylat $C_{25}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{21}H_{20}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{25}H_{32}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von b-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin mit Methyljodid (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 78). Säulen (aus verd. Alkohol). Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in heißem verdünntem Alkohol ein Produkt [Nadeln; F: 105°], das beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge des-N.N-Dimethyl-isopropyltetrahydroberberin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 782) liefert.

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{24}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$), von FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 75 und FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 220 Anm. als a-des-N-Methyl-isopropyl-tetrahydroberberin bezeichnet. *B.* Beim Behandeln von 9-Isopropyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (s. u.) oder Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 481) mit Silberoxyd und 50%igem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (FR., L., *A.* **397**, 74, 75). — Gelbliche Säulen (aus Ligroin). F: 132,5° (FR., L.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (FR., L.). — Lagert sich beim Kochen mit absol. Methanol, schneller beim Kochen mit absol. Alkohol in b-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (S. 479) um (FR., L.). Gibt beim Behandeln mit verd. Alkohol ein Reaktionsprodukt, das auf Zusatz von Essigsäure und Kaliumjodid Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 481) liefert (FR., L.). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen mit Eisessig, Verdünnen mit Wasser, Übersättigen mit fester Soda und Versetzen mit Kaliumjodid (FR., L.). — Hydrojodid. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 197° (FR., L.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Sulfat. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 200° (FR., L.).

Hydroxymethylat $C_{25}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{21}H_{20}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{25}H_{32}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin mit Methyljodid unter Druck auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 220 Anm.). Hellgelbe, lichtempfindliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 259°. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd ein Produkt, das beim Verkochen mit Alkali a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin zurückliefert.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-berbin*** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. untenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-berbin** $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 9-Isopropyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Isopropyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Isopropyl-desoxyberberin (S. 494) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 71). — Grüngelbe Blättchen (aus Chloroform und Alkohol). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester, löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Aceton und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Jod und Alkohol im Rohr auf 100° 9-Isopropyl-desoxyberberin. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 226°. — Perchlorat. Nadeln. F: 226—227° (Zers.). — $C_{23}H_{27}O_4N + H_2SO_4$. Säulen (aus 75%igem Alkohol). F: 197° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Nädelchen. Zersetzt sich bei 215°. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 205°.

Hydroxymethylat $C_{24}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{21}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{24}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Isopropyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 73). Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 210° (Zers.). Beim Behandeln mit Silberoxyd und 50%igem Alkohol erhält man ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen mit Kalilauge a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (s. o.) gibt.

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-9-isopropyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Prismen (aus Chloroform und Alkohol). F: 200—202° (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 73). Leicht löslich in warmem Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Hydrochlorid. Prismen. Zersetzt sich bei 254°. — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 176°.

**Hydroxymethylat** $C_{24}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{21}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{24}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 74). Beim Erwärmen von a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (S. 480) mit verd. Alkohol und Versetzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Kaliumjodid (FR., L., *A.* **397**, 75). Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 247—248°. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und 50%igem Alkohol ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen mit Kalilauge a-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin liefert.

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin*** $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin** $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 16-Methyl-9-äthyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin“.*** *B.* Neben Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-9-äthyl-desoxyberberin (S. 494) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 64; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 222). Beim Behandeln von 16-Methyl-9-äthyliden-desoxyberberin (S. 499) mit Zinn und konz. Salzsäure (FR., FL., *A.* **409**, 260). Neben Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin bei der elektrolytischen Reduktion von 9.16-Dioxy-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 520) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FR., FL., *A.* **409**, 257). — Säulen (aus Chloroform + Alkohol). F: 137° (FR., C.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol (FR., C.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 16-Methyl-9-äthyl-desoxyberberin (FR., C.). Bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Eisessig entstehen 9.16-Dioxy-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin und Iso-des-N-methyl-äthyl-dihydroberberin (s. u.) (FR., C.). — Hydrochlorid. Säulen. Zersetzt sich bei 266° (FR., C.). Löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Zersetzt sich bei 188° (FR., C.). Schwer löslich in Wasser. — Nitrat. Säulen. Zersetzt sich bei 170° (FR., C.). Löslich in Wasser.

„Iso-des-N-methyl-äthyl-dihydroberberin“ $C_{23}H_{25}O_4N$ oder $C_{23}H_{23}O_4N$. *B.* Aus 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin oder Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 68). — Gelbe Stäbchen. F: 178°.

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-äthyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin“.*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 168° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 65). Schwer löslich in Alkohol. — Bleibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform unverändert. Bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Eisessig entstehen 9.16-Dioxy-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin und Iso-des-N-methyl-äthyl-dihydroberberin. — Hydrochlorid. Würfel. Zersetzt sich bei 250°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Sulfat. Stäbchen. Zersetzt sich bei 107—108°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Nitrat. Stäbchen. Zersetzt sich bei 185°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**Hydroxymethylat** $C_{24}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{21}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{24}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin und Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 65; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 222). Krystalle (aus Alkohol). F: 245° (Zers.) (FR., C.). Einw. von Silberoxyd und Alkali: FR., C.; FR., FL.

5. ***3″.4″-Dioxy-4′.5′-methylendioxy-1-methyl-7-isopropyl-1.4.7.8-tetrahydro-[dibenzo-1′.2′: 2.3; 1″.2″: 5.6-indolizin]*** $C_{21}H_{23}O_4N$, Formel I.

I. II.

**3″.4″-Dimethoxy-4′.5′-methylendioxy-1-methyl-7-isopropyl-1.4.7.8-tetrahydro-[dibenzo-1′.2′: 2.3; 1″.2″: 5.6-indolizin]-hydroxymethylat** $C_{24}H_{31}O_5N$, Formel II. — Jodid $C_{24}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus b-des-N-Methyl-isopropyltetrahydroberberin (S. 479) beim

Kochen mit Eisessig, nachfolgenden Übersättigen mit Soda und Versetzen mit Kaliumjodid (FREUND, LACHMANN, *A.* 397, 77). Krystalle. F: 236°. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und Alkohol ein Produkt, das beim Erhitzen mit Alkalilauge b-des-N-Methyl-isopropyl-tetrahydroberberin zurückliefert.

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{25}O_4N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isobutyl-berbin*** $C_{22}H_{25}O_4N$, s. untenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isobutyl-berbin $C_{24}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 9-Isobutyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Isobutyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form (s. u.) bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Isobutyl-desoxyberberin (S. 495) in schwefelsaurer Lösung (FREUND, HAMMEL, *A.* 397, 93). — Grüngelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 127—129°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform; die Lösung fluoresciert grüngelb. — Hydrochlorid. F: 237°. — Hydrojodid. F: 256°. — Sulfat. F: 234°.

Hydroxymethylat $C_{25}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{22}H_{23}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{25}H_{32}O_4N\cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193° (FREUND, HAMMEL, *A.* 397, 93).

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-9-isobutyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-isobutyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Tafeln (aus Alkohol). F: 197° (FREUND, HAMMEL, *A.* 397, 93). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 270—273° (Zers.). — Hydrojodid. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isopropyl-berbin*** $C_{22}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isopropyl-berbin $C_{24}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 16-Methyl-9-isopropyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben der höherschmelzenden Form (s. u.) bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-9-isopropyl-desoxyberberin (S. 495) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, LACHMANN, *A.* 397, 80; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* 409, 188, 222). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 164,5—166° (FR., L.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin und Äther (FR., L.). — Addiert in Chloroform-Lösung 1 Mol Brom, beim Eindampfen dieser Lösung wird unter Abspaltung von Bromwasserstoff 16-Methyl-9-isopropyl-desoxyberberin zurückgebildet (FR., L.). Bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Essigsäure entsteht 9.16-Dioxy-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin (S. 521) (FR., L.; vgl. FR., FL., *A.* 409, 207 Anm. 2). — Hydrochlorid. Nadeln. F: ca. 218° (FR., L.). — Hydrojodid. Säulen. F: 234° (FR., L.). — Perchlorat. Säulen und Tafeln. Zersetzt sich bei 236° (FR., L.). — $C_{24}H_{29}O_4N + H_2SO_4$. Säulen. F: 197° (FR., L.). — Nitrat. Tafeln. Zersetzt sich bei 185° (FR., L.).

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-isopropyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Säulen. F: 184—186° (FREUND, LACHMANN, *A.* 409, 82). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, etwas schwerer löslich in Äther, Aceton und Ligroin, schwer in Alkohol und Essigester (FR., L.). — Bleibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform unverändert (FR., L.). Bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Essigsäure entsteht 9.16-Dioxy-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin (FR., L.; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* 409, 207 Anm. 2). — Hydrojodid. Säulen. Zersetzt sich bei 226—227° (FR., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Säulen. Zersetzt sich bei 188° (FR., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{25}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{22}H_{23}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{25}H_{32}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Pseudo-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin mit Methyljodid (FREUND, LACHMANN, *A.* 397, 81). Gelbliche Spieße (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 253°.

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{27}O_4N$.

1. *7.8-Dioxy-1-isoamyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-isoamyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „des-N-Methyl-isoamyltetrahydroberberin" $C_{26}H_{33}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus 9-Isoamyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (s. u.) oder Pseudo-9-isoamyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (s. u.) beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge (FREUND, STEINBERGER, *A.* 397, 98, 99). — Gelbliche Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Chloroform. — $C_{26}H_{33}O_4N + HCl$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 185°. Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. — Hydrojodid. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224—225°. — Sulfat. Tafeln. Zersetzt sich bei 190—191°.

2. *7.8-Dioxy-4-methyl-1-isobutyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

7.8-Dimethoxy-2.4-dimethyl-1-isobutyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Pseudo-des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyl-tetrahydroberberin" $C_{26}H_{33}O_4N$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin-jodmethylat beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge (FREUND, HAMMEL, *A.* 397, 92; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* 409, 188, 223). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 136° bis 137°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

3. *11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-berbin* $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-berbin $C_{25}H_{31}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) *Niedrigerschmelzende Form, 9-Isoamyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Isoamyl-tetrahydroberberin".* *B.* Aus 9-Isoamyl-desoxyberberin (S. 496) oder Dehydroisoamyldihydroberberin (S. 500) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (FREUND, STEINBERGER, *A.* 397, 96, 103). Neben der höherschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Isoamyl-desoxyberberin oder Dehydroisoamyldihydroberberin in Alkohol und verd. Schwefelsäure (FR., ST., *A.* 397, 96, 103). — Grünliche Säulen (aus Alkohol). F: 95—96°. — $C_{25}H_{31}O_4N + HI$. Täfelchen (aus 96%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 255°. — $C_{25}H_{31}O_4N + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 237°. Schwer löslich. — Nitrat. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 209—210°.

Hydroxymethylat $C_{26}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{23}H_{25}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{26}H_{34}O_4N\cdot I$. *B.* Aus 9-Isoamyl-tetrahydroberberin und Methyljodid bei 100° (FREUND, STEINBERGER, *A.* 397, 98). Prismen (aus 96%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 191°. Schwer löslich in Wasser. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge des-N-Methyl-isoamyltetrahydroberberin (s. o.).

b) *Höherschmelzende Form, Pseudo-9-isoamyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-isoamyl-tetrahydroberberin".* *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Isoamyl-desoxyberberin (S. 496) oder Dehydroisoamyldihydroberberin (S. 500) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, STEINBERGER, *A.* 397, 96, 97, 103). — Säulen (aus Alkohol + Chloroform). F: 172°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Ligroin und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 231—232°. Schwer löslich in Wasser. — Hydrojodid. Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 239—240°. — Nitrat. Tafeln. Zersetzt sich bei 210—211°.

Hydroxymethylat $C_{26}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{23}H_{25}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{26}H_{34}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-9-isoamyl-tetrahydroberberin und Methyljodid bei 100° (FREUND, STEINBERGER, *A.* 397, 98). Tafeln (aus 96%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 223—224°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge des-N-Methyl-isoamyltetrahydroberberin (s. o.).

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isobutyl-berbin*** $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isobutyl-berbin** $C_{25}H_{31}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 16-Methyl-9-isobutyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-9-isobutyl-desoxyberberin (S. 497) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 89; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 158—160° (FR., H.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (FR., H.). — Addiert Brom in Chloroform, beim Eindampfen der Lösung entsteht 16-Methyl-9-isobutyl-desoxyberberin (FR., H.; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 223). — Hydrobromid. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 223° (FR., H.). — Hydrojodid. Nadeln. F: 189° (FR., H.).

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Farblos. F: 179° (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 91). — Bleibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform unverändert. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 240°. — Hydrobromid. F: 239°. — Hydrojodid. F: 239° (Zers.).

**Hydroxymethylat** $C_{26}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{23}H_{25}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{26}H_{34}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin und Methyljodid (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 91). Gelbliche Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 246° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen für sich auf 240° entsteht Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge Pseudo-des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyl-tetrahydroberberin (S. 483).

5. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isoamyl-berbin** $C_{24}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isoamyl-berbin** $C_{26}H_{33}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Niedrigerschmelzende Form, 16-Methyl-9-isoamyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Bei der Reduktion von 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberin mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (FREUND, STEINBERGER, *A.* **397**, 99; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223). Neben Pseudo-16-methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin (s. u.) bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberin in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FR., ST., *A.* **397**, 100; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 188, 223). — Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 128° (FR., ST.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Ligroin (FR., ST.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform und nachfolgenden Eindampfen 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberin zurück (FR., ST.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 232° (FR., ST.). — Hydrojodid. Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 228° (FR., ST.). — Sulfat. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 187—188° (FR., ST.). — Nitrat. Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 146° (FR., ST.).

b) ***Höherschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-isoamyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Neben 16-Methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin (s. o.) bei der elektrolytischen Reduktion von 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberin in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FR., ST., *A.* **397**, 100; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 188, 223). — Säulen (aus Alkohol). F: 145° (FR., ST.). Leicht löslich in Chloroform, Petroläther und Aceton, löslich in Alkohol und Äther (FR., ST.). — Reagiert mit Methyljodid unter Bildung des entsprechenden Jodmethylats [F: 260°] (FR., ST.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220—221° (FR., ST.). — Hydrojodid. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 226—227° (FR., ST.).

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

1. **3.4-Dioxy-5.6-methylendioxy-9.17(oder 9.10)-didehydro-noraporphin** $C_{17}H_{13}O_4N$, Formel I oder II.

**Didehydrobulbocapninmethyläther** $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel III, oder $C_{20}H_{19}O_4N$, Formel IV. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 276, 289. —

*B.* Aus d-Bulbocapnin-methyläther bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung (G., KUNTZE, *Ar.* **249**, 617; G., *Ar.* **253**, 276) oder mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (G., *Ar.* **253**, 277). — Jodid $C_{20}H_{20}O_4N\cdot I$ oder $C_{20}H_{19}O_4N + HI$. Gelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 228° (G., K.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (G., K.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure dl-Bulbocapnin-methyläther (G., K.). — Chloroaurat $C_{20}H_{20}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$ oder $C_{20}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Zimtbraune Nadeln (G., K.).

**O-Benzoyl-didehydrobulbocapnin** $C_{26}H_{23}O_6N$, Formel V, oder $C_{26}H_{21}O_5N$, Formel VI. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 276, 289. — *B.* Aus O-Benzoyl-d-bulbocapnin bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung (G., KUNTZE, *Ar.* **249**, 627). — Jodid $C_{26}H_{22}O_5N\cdot I$ oder $C_{26}H_{21}O_5N + HI$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 219° unter Schwärzung (G., K.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure O-Benzoyl-dl-bulbocapnin.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin, Anhydrokryptopin** $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Isokryptopinchlorid (S. 488) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **109**, 975; **115**, 736). — Prismen (aus Methanol). Krystallographisches: PORTER, *Soc.* **109**, 976. F: 110—111° (PE., *Soc.* **109**, 976). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Essigester oder Benzol, schwer in Petroläther, sehr schwer in Methanol (PE., *Soc.* **109**, 975, 976). Schwerlöslich in kalten, leicht in warmen verdünnten Mineralsäuren (PE., *Soc.* **109**, 977). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei —10° Ketoanhydrokryptopin (S. 536), Norketoanhydrokryptopinsäure (S. 548) und die Verbindung $C_{21}H_{21}O_6N$ (S. 486) (PE., *Soc.* **109**, 851, 986). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure bei ca. 80° erhält man Anhydrodihydrokryptopin B (PE., *Soc.* **109**, 851, 989). Liefert bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure Epikryptopin A und Epikryptopin B (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 790) (PE., *Soc.* **109**, 865, 1008, 1011); beim Erhitzen mit verd.

Salzsäure oder Schwefelsäure werden Isoanhydrokryptopin (S. 490), Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A und Oxyisoanhydrodihydrokryptopin B (S. 511) erhalten (Pe., *Soc.* 109, 860, 861, 862, 994, 1001, 1002, 1007). Bei der Einw. von Methyljodid auf Anhydrokryptopin entstehen Anhydrokryptopin-jodmethylat (s. u.) und Methylanhydrokryptopin-jodmethylat (S. 491) (Pe., *Soc.* 109, 980, 981). Beim Kochen mit Methanol unter Luftzutritt erhält man Methoxyanhydrokryptopin A und Methoxyanhydrokryptopin B (S. 512) (Pe., *Soc.* 109, 990). Analog verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol (Pe., *Soc.* 109, 991). — Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Schwefelsäure orange und zeigt grüne Fluorescenz (Pe., *Soc.* 109, 976). Gibt mit Diazoniumsalzen in Essigsäure rote Färbungen (Pe., *Soc.* 109, 977). — $C_{21}H_{21}O_4N + HI$. Gelb. Wird bei 170° dunkelgelb und schmilzt bei ca. 195° unter Zersetzung (Pe., *Soc.* 109, 977). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $2C_{21}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (Pe., *Soc.* 109, 977).

Verbindung $C_{21}H_{21}O_6N$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Anhydrokryptopin mit Permanganat in Aceton bei —10° (Perkin, *Soc.* 109, 986, 987). — Orangefarbene Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei etwa 150° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Methanol und Aceton, schwer in Äther. — $2C_{21}H_{20}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{12}O_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid bezw. das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Anhydrokryptopin mit Methyljodid bezw. Dimethylsulfat (Perkin, *Soc.* 109, 978, 980). Das Jodid entsteht auch bei der Einw. von Kaliumjodid auf das methylschwefelsaure Salz in heißer wäßriger Lösung (Pe., *Soc.* 109, 980). Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid und Wasser erhält man das Chlorid (Pe., *Soc.* 109, 981). — Das Chlorid liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch Dioxymethylisoanhydrodihydrokryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 792) (Pe., *Soc.* 115, 715, 738). Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht Dihydroanhydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 780); beim Behandeln des methylschwefelsauren Salzes mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung erhält man Tetrahydroanhydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 777) (Pe., *Soc.* 115, 740, 743). Das Chlorid oder das methylschwefelsaure Salz liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge Anhydrokryptopin zurück (Pe., *Soc.* 109, 979, 982). Beim Kochen des Chlorids oder des methylschwefelsauren Salzes mit konz. Salzsäure entsteht Pseudokryptopinchlorid (S. 490) (Pe., *Soc.* 109, 982, 984). — Chlorid $C_{22}H_{24}O_4N \cdot Cl$. Gelbe Prismen (aus Methanol). F: ca. 223—225° (Zers.) (Pe., *Soc.* 109, 981). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol. Schwefelsäure färbt die Lösung in Eisessig rot. — Jodid $C_{22}H_{24}O_4N \cdot I$. Prismen (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 170° orange und schmilzt bei 188—192° unter Zersetzung (Pe., *Soc.* 109, 980). — Saures Sulfat $C_{22}H_{24}O_4N \cdot SO_4H$. *B.* Neben dem methylschwefelsauren Salz (s. u.) bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Anhydrokryptopin (Pe., *Soc.* 115, 736, 738). Gelbe Tafeln (aus Wasser). Scheidet beim Versetzen mit Ammoniak Anhydrokryptopin aus. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{24}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Niederschlag. Färbt sich bei 200° rot und schmilzt bei 210—212° unter Zersetzung (Pe., *Soc.* 109, 982). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{24}O_4N \cdot SO_4CH_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser oder Methanol). Monoklin (Porter, *Soc.* 115, 737). F: 238—240° (Pe., *Soc.* 115, 737). Schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter (Pe., *Soc.* 109, 979). Die Lösung in Schwefelsäure + etwas Essigsäure ist tiefrot (Pe., *Soc.* 109, 979).

**Hydroxyäthylat** $C_{23}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)(C_2H_5)NC_{18}H_{12}O_2(O \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{26}O_4N \cdot I$. *B.* Aus Anhydrokryptopin und Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (Perkin, *Soc.* 109, 982). Orangerote Warzen (aus Alkohol). F: 228—230° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***7.8-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin** („Anhydromethylberberin") $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von 8-Methyl-dihydroberberiniummethylsulfat (S. 488) mit methylalkoholischer Kalilauge (Perkin, *Soc.* 113, 746). — Nadeln (aus Methanol) oder blaßgelbe Prismen (aus Aceton). F: 94—95°. Schwer löslich in Methanol; unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Salzsäure oder verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung N-Methylisotetrahydroanhydroberberin B. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 100° entstehen Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A und Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B. Gibt beim Kochen

mit Methanol bei Luftzutritt Trioxyanhydromethylberberin. — Die Lösung in Essigsäure gibt mit Schwefelsäure eine hellgelbbraune Färbung, die bald grün wird, und mit Benzoldiazoniumchlorid eine orangerote Färbung.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Schütteln von Anhydromethylberberin mit Dimethylsulfat (PERKIN, *Soc.* **113**, 749). Das Jodid erhält man beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit Kaliumjodid-Lösung (P., *Soc.* **113**, 750). — Beim Erhitzen des methylschwefelsauren Salzes mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht Anhydromethylberberin. Bei kurzem Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit konz. Salzsäure erhält man Pseudomethylberberiniumchlorid (S. 489). — Die Lösung des methylschwefelsauren Salzes in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung. — Jodid $C_{22}H_{24}O_4N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 188—190° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{24}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: ca. 150° bis 152° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Methanol.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Desoxyberberin, „Dihydroberberin", Dihydroanhydroberberin** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$) *(S. 491)*. Zur Bildung aus Berberin und Natronlauge vgl. s. GADAMER, *Ar.* **248**, 676; FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 229; PERKIN, *Soc.* **113**, 737. — Prismen (aus Aceton), grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (PORTER, *Soc.* **113**, 742). F: 164—166° (G., *Ar.* **248**, 677), 168—170° (PE.). Schwer löslich in Methanol und Aceton, leichter löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol (PE.). Die Lösung in warmem absolutem Alkohol fluoresciert schwach grün (G., *Ar.* **248**, 677). — Ist in trocknem Zustand an der Luft beständig (G., *Ar.* **258**, 157; vgl. PE.). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf 45—50° 16-Methyl-desoxyberberin-hydrojodid (S. 492) und 8-Methyl-dihydroberberiniumjodid (s. u.); beim Kochen mit Äthyljodid wird nur 16-Äthyldesoxyberberin (S. 493) erhalten (FR., FL.). — Physiologische Wirkung: BIBERFELD, *Ar.* **248**, 681. — $C_{20}H_{19}O_4N + HCl + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Verliert bei 90° 3 $H_2O$ (PE., *Soc.* **113**, 740). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Chloroform (G., *Ar.* **248**, 677).

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8-Methyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf α-Allokryptopin (S. 532) (GADAMER, *Ar.* **258**, 156) oder beim Erhitzen des Jodids (s. u.) mit Silberchlorid und Wasser (PERKIN, *Soc.* **113**, 745). Das Jodid entsteht aus Desoxyberberin beim Behandeln mit Methyljodid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 230) in Aceton (G., *Ar.* **248**, 680) oder aus dem methylschwefelsauren Salz (S. 488) und siedender verdünnter Kaliumjodid-Lösung (PE., *Soc.* **113**, 745). Das methylschwefelsaure Salz erhält man neben dem sauren schwefelsauren Salz beim Schütteln von Desoxyberberin mit Dimethylsulfat (PE., *Soc.* **113**, 743, 744). Das methylschwefelsaure Salz entsteht auch bei der Einw. von methylschwefelsaurem Silber auf das Chlorid (G., *Ar.* **258**, 158). — Das Chlorid zerfällt beim Erhitzen auf 230° in Methylchlorid und Desoxyberberin (PE.). Bei der Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung entstehen Dihydromethylisotetrahydroanhydroberberin (S. 463) und das α- und β-Chlorid des inakt. 8-Methyl-tetrahydroberberiniumhydroxyds (S. 474) (PE.). Elektrolytische Reduktion des Jodids: FR., FL. Das methylschwefelsaure Salz liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Anhydromethylberberin (S. 486) (PE.). — Chlorid, Isoallokryptopinchlorid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl$. Prismen mit 5 $H_2O$ (aus Wasser) (PE.). Verliert beim Erhitzen auf ca. 95° 4 $H_2O$ (PE.). Schmilzt nach G., *Ar.* **258**, 151, 157, 158 bei 200—202°, nach PE. bei 223° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser und heißem Eisessig (PE.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung (G.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure gibt mit einer Spur Mangandioxyd eine rote Färbung (PE.). Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von Schwefelsäure purpurrot (PE.). — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I$. Gelbes Pulver (aus Wasser), gelbe Krystallkörner (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 205° (G., *Ar.* **248**, 680), bei 215—220° (Zers.) (PE.). Zersetzt sich bei 212—215° (G.), 223—224° (FR., FL.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (PE.). Die gelbe, wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak keine Trübung, mit viel Natronlauge einen in Äther unlöslichen Niederschlag (G.). —

**Saures schwefelsaures Salz** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot SO_4H$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Leichter löslich als das methylschwefelsaure Salz (Pe.). Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Ammoniak scheidet sich Desoxyberberin aus. — **Methylschwefelsaures Salz** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Gelbe Tafeln mit 4 $H_2O$ (aus Wasser). Rhombisch (Porter, *Soc.* **113**, 744). Schmilzt wasserfrei bei 195—198° (G., *Ar.* **258**, 158), bei ca. 205° (Pe.).

4. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2.3-Dimethoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Desoxyepiberberin, Dihydroanhydroepiberberin** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von Isokryptopinchlorid (s. u.) für sich unter vermindertem Druck auf 220° (Perkin, *Soc.* **113**, 506). Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf Epiberberiniumsulfat (S. 517) (Pe., *Soc.* **113**, 517). — Gelbe Prismen (aus Aceton). Monoklin (Porter, *Soc.* **113**, 508). F: 172—174°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetrahydroepiberberin. Beim Erhitzen mit Mercuriacetat in verd. Essigsäure entsteht Epiberberiniumchlorid. — Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung. — $C_{20}H_{19}O_4N + HCl + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Erhitzen auf 100° krystallwasserfrei. Das wasserfreie Salz ist ziegelrot. — $C_{20}H_{19}O_4N + HBr$ (bei 100°). Ziegelrote Nadeln.

**8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Kryptopin mit Phosphoroxychlorid (Perkin, *Soc.* **109**, 883). Das Disulfat bildet sich beim Erhitzen von Kryptopin mit Schwefelsäure und Essigsäure auf dem Wasserbad (P., *Soc.* **109**, 884). Das methylschwefelsaure Salz erhält man bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Desoxyberberin (P., *Soc.* **113**, 509). Das Jodid entsteht bei der Einw. von Kaliumjodid auf das Chlorid (P., *Soc.* **109**, 884) oder das methylschwefelsaure Salz (P., *Soc.* **113**, 510) in heißer wäßriger Lösung. — Das Chlorid zerfällt beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 220° in Methylchlorid und Desoxyepiberberin (P., *Soc.* **113**, 506). Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser auf dem Wasserbad Isodihydrokryptopin-β-chlorid (S. 476), Dihydroanhydroisokryptopin (S. 468) und Tetrahydroanhydroisokryptopin (S. 464); bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißer verdünnter Essigsäure und Salzsäure entstehen Isodihydrokryptopin-β-chlorid, Tetrahydroanhydroisokryptopin und Dihydroanhydrodihydrokryptopin A (S. 465) (P., *Soc.* **115**, 721, 723, 748, 749). Das Chlorid gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Anhydrokryptopin (S. 485) (P., *Soc.* **109**, 975). Beim Behandeln des Chlorids mit Äthylmagnesiumbromid in Äther entsteht Äthyldihydroisoanhydrokryptopinbromid (S. 493) (P., *Soc.* **109**, 887). — **Chlorid, Isokryptopinchlorid** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl$. Farblose, lichtempfindliche Krystalle (aus 2%iger Salzsäure). Färbt sich bei 130° gelblich, bei weiterem Erhitzen dunkler und schmilzt bei ca. 223° (Zers.) (P., *Soc.* **109**, 883). Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag. Die Lösung in heißer, sehr verdünnter Schwefelsäure gibt mit Mangandioxyd eine intensive Purpurfärbung. — **Jodid, Isokryptopinjodid** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I$. Farbloser, krystallinischer, in siedendem Wasser schwer löslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 245—247° (Zers.) (P., *Soc.* **109**, 884) oder ockerfarbige, mikroskopische, sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 245° (P., *Soc.* **113**, 510). — **Sulfat, Isokryptopinsulfat** $(C_{21}H_{22}O_4N)_2SO_4$. *B.* Aus der heißen wäßrigen Lösung des Disulfats (s. u.) und überschüssigem konzentriertem Ammoniak (P., *Soc.* **109**, 886). Krystalle (aus verd. Ammoniak). Beginnt bei 140° sich dunkel zu färben, wird bei weiterem Erhitzen schließlich fast schwarz und schmilzt dann bei 215° bis 220°. 50 cm³ siedendes Methanol lösen 10 g; sehr schwer löslich in Wasser. Färbt sich am Licht blau. Geht beim Stehenlassen in Methanol teilweise in orangefarbene, in Methanol sehr schwer lösliche Prismen der Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}O_4N)_2SO_4 + 7CH_4O$ über. — **Disulfat, Isokryptopindisulfat** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot SO_4H + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250° (P., *Soc.* **109**, 885). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Färbt sich am Licht blau. — **Chloroaurat** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Purpurroter Niederschlag (P., *Soc.* **109**, 884). — **Chloroplatinat** $2C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelber, krystallinischer Niederschlag (P., *Soc.* **109**, 884). — **Methylschwefelsaures Salz** $C_{21}H_{22}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 260° (Zers.) (P., *Soc.* **113**, 510). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Eisessig. Reduziert Permanganat. Die wäßr. Lösung gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag.

5. *3''.4''-Dioxy-4'.5'-methylendioxy-1-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-indolizin]* $C_{18}H_{15}O_4N$, Formel I.

**3''.4''-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-1-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-indolizin]-hydroxymethylat** $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel II. *B.* Das Chlorid entsteht bei kurzem Kochen des methylschwefelsauren Salzes des Anhydromethylberberinhydroxymethylats (S. 487) mit konz. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **113**, 750). — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedender Salzsäure Isopseudoberberiden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 645) und Dihydroanhydropseudomethylberberin (S. 463) (P., *Soc.* **115**, 778). — Chlorid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl$ („Pseudomethylberberiniumchlorid"). Wasserhaltige Nadeln oder Tafeln (aus Salzsäure). Enthält bei 70° noch 1 $H_2O$; erweicht bei 80—82° und schmilzt noch unterhalb 100° zu einem Sirup (P., *Soc.* **113**, 750). Leicht löslich in warmem Wasser und Methanol, unlöslich in Äther. Entfärbt Permanganat-Lösung sofort. Die essigsaure Lösung gibt mit Schwefelsäure nach einiger Zeit eine lachsrote, in Blaurot übergehende Färbung. — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 175—180° (P., *Soc.* **113**, 751). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Lachsfarbiger Niederschlag. Färbt sich bei 200° gelb, schwärzt sich bei weiterem Erhitzen und schmilzt unter völliger Zersetzung bei ca. 243° (P., *Soc.* **113**, 751).

6. *4''.5''-Dioxy-5'.6'-methylendioxy-7-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-indolizin]* $C_{18}H_{15}O_4N$, Formel III.

**4''.5''-Dimethoxy-5'.6'-methylendioxy-7-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-indolizin]-hydroxymethylat** $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Epikryptopin A (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 790) mit Phosphoroxychlorid (PERKIN, *Soc.* **109**, 872, 1014). Das Jodid erhält man bei der Einw. von Kaliumjodid auf das Chlorid (P., *Soc.* **109**, 1015). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Kalilauge bei Luftzutritt eine Verbindung $[C_{21}H_{21}O_5N]_x$ (s. u.) und eine Verbindung $[C_{21}H_{19}O_6N]_x$ (s. u.). — Chlorid, Epikryptopirubinchlorid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl$. Scharlachrote Krystalle (aus Wasser), orangerote Prismen (aus Methanol). F: 220—223° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser und heißem Methanol. Gibt mit konz. Salpetersäure eine weinrote Färbung. — Jodid, Epikryptopirubinjodid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I$. Rote Prismen (aus Methanol). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Methanol. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Brauner, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 205° bis 210°.

Verbindung $[C_{21}H_{21}O_5N]_x$. *B.* Neben der Verbindung $[C_{21}H_{19}O_6N]_x$ (s. u.) beim Behandeln von Epikryptopirubinchlorid mit Kalilauge bei Luftzutritt (PERKIN, *Soc.* **109**, 873, 1016). — Rötlichschwarzes, krystallinisches Pulver. Schwer löslich in siedendem Wasser und Methanol, löslich in Aceton und Chloroform. Gibt mit verd. Salzsäure ein in siedendem Wasser lösliches, rotes Hydrochlorid, das bei ca. 155° verharzt.

Verbindung $[C_{21}H_{19}O_6N]_x$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbbraune Krystallkrusten (aus Äther) (PERKIN, *Soc.* **109**, 1017).

7. *7.8-Dioxy-5'.6'-methylendioxy-3'-methyl-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]* $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**7.8-Dimethoxy-5'.6'-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]** („Isoanhydromethylberberin") $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A (S. 510) oder Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B (S. 511) beim Kochen mit konz. Salzsäure oder besser beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid (PERKIN, *Soc.* **113**, 756). — Prismen (aus Methanol),

Nadeln (aus Petroläther). F: 123—124°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A und B zurück. — Die essigsaure Lösung gibt auf Zusatz von Schwefelsäure eine orangerote Färbung. — $C_{21}H_{21}O_4N + HCl$. Prismen (aus Methanol). F: ca. 205—210°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{21}O_4N + HI$. Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 215° dunkel, zersetzt sich bei ca. 247°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

8. *4'.5'-Dioxy-3''.4''-methylendioxy-1-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-indolizin]* $C_{18}H_{15}O_4N$, Formel I.

I. II.

4'.5'-Dimethoxy-3''.4''-methylendioxy-1-methyl-1.7-dihydro-[dibenzo-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-indolizin]-hydroxymethylat $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel II. *B.* Das Chlorid (Pseudokryptopinchlorid) entsteht beim Kochen des Chlorids (PERKIN, *Soc.* 109, 982) oder des methylschwefelsauren Salzes (P., *Soc.* 109, 984; 115, 765, 767) des Anhydrokryptopin-hydroxymethylats (S. 486) mit Salzsäure. Das saure schwefelsaure Salz bildet sich beim Erhitzen des methylschwefelsauren Salzes des Anhydrokryptopin-hydroxymethylats mit verd. Schwefelsäure (P., *Soc.* 115, 768). Das Bromid erhält man beim Behandeln von Pseudokryptopinchlorid mit Kaliumbromid-Lösung (P., *Soc.* 115, 767). Das Jodid bildet sich bei der Einw. von Kaliumjodid auf Pseudokryptopinchlorid (P., *Soc.* 109, 984; 115, 768). — Das Chlorid entfärbt Permanganat-Lösung (P., *Soc.* 109, 984). Es liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedender Salzsäure Dihydroanhydropseudokryptopin (S. 464) und Isopseudokryptopiden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 646); bei der Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam in Natronlauge entsteht Pseudoanhydrodihydrokryptopin A (S. 472) (P., *Soc.* 115, 769, 774). Beim Kochen des Chlorids mit methylalkoholischer Kalilauge bei Luftzutritt erhält man eine Verbindung $[C_{21}H_{19}O_4N]_x$ (schwarz; die Lösung in verd. Salzsäure ist intensiv rotbraun) (P., *Soc.* 109, 855, 985). — Das Chlorid gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in Essigsäure eine dunkelrote Färbung (P., *Soc.* 109, 984). Schwefelsäure färbt die Lösung des Chlorids in Eisessig blauviolett (P., *Soc.* 109, 984). — Chlorid, Pseudokryptopinchlorid $C_{21}H_{22}O_4N \cdot Cl$. Nadeln (aus absol. Methanol). Bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung (P., *Soc.* 115, 766). — $C_{21}H_{22}O_4N \cdot Cl + 6H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 117—120°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann bei ca. 150—152° unter Zersetzung (P., *Soc.* 115, 766). — Bromid, Pseudokryptopinbromid $C_{21}H_{22}O_4N \cdot Br$. Am Licht grau werdende Nadeln mit $5H_2O$ (aus Wasser), die bei 95° das Krystallwasser verlieren, unter Zersetzung bei ca. 130—135° schmelzen, bei weiterem Erhitzen wieder fest werden und dann bei ca. 230° unter Aufschäumen abermals schmelzen, oder gelbe Prismen (erhalten beim Umkrystallisieren der vom Krystallwasser befreiten Nadeln aus Eisessig, Methanol oder Alkohol), die bei ca. 245° (Zers.) schmelzen, in heißem Wasser schwer löslich sind und sich am Licht lachsrot färben (P., *Soc.* 115, 767). — Jodid, Pseudokryptopinjodid $C_{21}H_{22}O_4N \cdot I$. Nadeln (aus Methanol), die sich bei 220° rot färben, bei 232—235° schmelzen, in Wasser sehr schwer löslich und in siedendem Alkohol schwer löslich sind, oder Prismen (aus Methanol), die bei 240—242° schmelzen und in siedendem Methanol und Eisessig schwer löslich sind (P., *Soc.* 109, 984; 115, 768). Beim Umkrystallisieren der Prismen aus Eisessig erhält man gelbe Tafeln (P., *Soc.* 115, 768). — Saures Sulfat, saures Pseudokryptopinsulfat $C_{21}H_{22}O_4N \cdot SO_4H$. Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 180° gelb und zersetzt sich bei ca. 215—220° (P., *Soc.* 115, 768). — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Ockerfarbener Niederschlag (P., *Soc.* 109, 985).

9. *5'.6'-Dioxy-7.8-methylendioxy-3'-methyl-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]* $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

5'.6'-Dimethoxy-7.8-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin], Isoanhydrokryptopin $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von Anhydrokryptopin (S. 485) mit verd. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* 109, 1002). Beim Kochen von Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A oder Oxyisoanhydrodihydrokryptopin B (S. 511) mit konz. Salzsäure (P., *Soc.* 109, 1002). Beim Erhitzen von salzsaurem Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A mit Phosphoroxychlorid (P.,

*Soc.* 109, 1003). — Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumamalgam in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht Dihydroisoanhydrokryptopin (S. 476) (P., *Soc.* 115, 781). — Prismen (aus Methanol). Triklin (BARKER, *Soc.* 109, 1004). F: 158° bis 160° (P., *Soc.* 109, 1003). Leicht löslich in siedendem Methanol, in Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Äther und Petroläther (P., *Soc.* 109, 1003). — $C_{21}H_{21}O_4N + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Färbt sich bei 210° dunkel und schmilzt bei ca. 237° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 1004). — $C_{21}H_{21}O_4N + HI$. Krystalle. Färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt bei ca. 240° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 1004). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{21}H_{21}O_4N + PtCl_4$. Niederschlag. F: ca. 230—233° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 1005).

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Isoanhydrokryptopin in Benzol (PERKIN, *Soc.* 109, 1005). Das Jodid erhält man beim Behandeln des methylschwefelsauren Salzes mit heißer Kaliumjodid-Lösung (P., *Soc.* 109, 1005). Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen des Jodids mit Silberchlorid und Wasser auf dem Wasserbad (P., *Soc.* 115, 780). — Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes mit Natriumamalgam in siedendem Wasser entsteht Dihydromethylisoanhydrokryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 781); das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Pseudodihydromethylisoanhydrokryptopin (P., *Soc.* 115, 782, 784). Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit verd. Natronlauge entsteht Methylpseudoanhydrokryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 782) (P., *Soc.* 109, 1006). — Chlorid $C_{22}H_{24}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. Gelbe Prismen. Wird bei 100° wasserfrei (P., *Soc.* 115, 780). F: ca. 233° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Das wasserfreie Salz ist leicht löslich in siedendem Methanol. — Jodid $C_{22}H_{24}O_4N\cdot I$. Tafeln (aus Methanol). F: 233—235° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 1006). Sehr schwer löslich in kaltem Methanol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{24}O_4N\cdot SO_4CH_3$. Prismen (aus Wasser). Verfärbt sich oberhalb 150°, schmilzt bei ca. 245—248° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 1005). Sehr schwer löslich in Methanol, schwer in Eisessig. Schwefelsäure färbt die Lösung in Eisessig tiefgelb.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{17}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-4-methyl-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel I.

7.8-Methylendioxy-2.2.4-trimethyl-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{23}H_{27}O_5N$, Formel II. — Jodid, Methylanhydrokryptopinjodmethylat $C_{23}H_{26}O_4N\cdot I$. *B.* Entsteht neben Anhydrokryptopinjodmethylat (S. 486) aus Anhydrokryptopin (S. 485) beim Kochen mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 109, 981). Schwefelgelbe Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich allmählich oberhalb 190—195°. Sehr schwer löslich in Methanol. — $2C_{23}H_{26}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag. Sehr schwer löslich.

2. ***7.8-Dioxy-4-methyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel III.

7.8-Dimethoxy-2.4-dimethyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydroisochinolin, „des-N-Methyl-methyldihydroberberin" $C_{22}H_{23}O_4N$, Formel IV. *B.* Aus dem Jodid des 8.16-Dimethyl-dihydroberberiniumhydroxyds (S. 492) beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden kurzen Kochen mit konzentrierter wäßriger Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 233). — Amorphe, bräunliche Masse (aus Ligroin). Zersetzt sich gegen 100°. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Tetrahydro-des-N-methyl-methyldihydroberberin (S. 465). — Hydrojodid. Hellgelbes Krystallpulver (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 208—209°.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{14}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — **Jodid** $C_{22}H_{26}O_4N\cdot I$. *B.* Aus des-N-Methyl-methyldihydroberberin beim Behandeln mit Methyljodid (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 233). Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 143°.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel I.

I. II.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-nitromethyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Nitromethyl-desoxyberberin, „Anhydroberberinnitromethan"** $C_{21}H_{20}O_6N_2$, Formel II. *B.* Aus Berberiniumsulfat beim Behandeln mit Nitromethan in warmer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (G. Robinson, R. Robinson, *Soc.* **111**, 968). Aus 9-Methoxy-desoxyberberin und Nitromethan in Methanol (R., R.). — Orangerote Nadeln (aus Toluol). F: 142°. — Wird durch Säuren gespalten unter Bildung von Berberiniumsalzen.

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel III (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-desoxyberberin, „16-Methyl-dihydroberberin"** $C_{21}H_{21}O_4N$, Formel III (R = $CH_3$). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Desoxyberberin beim Erwärmen mit Methyljodid auf 45—50° (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 231). — Gelbe Säulen (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt unscharf bei 121—122° (Fr., Fl.). Absorptionsspektrum der

III. IV.

Lösungen in Alkohol und alkoh. Salzsäure im ultravioletten Gebiet: Tinkler, *Soc.* **99**, 1344. — Bei der Oxydation mit Jod in Alkohol + Chloroform oder mit Natriumdichromat in Essigsäure erhält man die entsprechenden Salze des 16-Methyl-berberiniumhydroxyds (Fr., Fl., *A.* **409**, 239). Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in Alkohol 16-Methyl-tetrahydroberberin (S. 477), bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht außerdem Pseudo-16-methyl-tetrahydroberberin (S. 478) (Fr., Fl.). — $C_{21}H_{21}O_4N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 205—206° (Fr., Fl.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{22}H_{25}O_5N$, Formel IV. — **Jodid** $C_{22}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Aus 16-Methyl-desoxyberberin beim Erwärmen mit Methyljodid auf 50° (Freund, Fleischer, *A.* **409**, 232). Hellgelbe, lichtempfindliche Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 157—158°. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden kurzen Kochen mit konzentrierter wäßriger Kalilauge des-N-Methyl-methyldihydroberberin (S. 491).

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{19}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-4-äthyl-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.4-dihydro-isochinolin*** $C_{20}H_{19}O_4N$, Formel V.

V. VI.

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-4-äthyl-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd** $C_{23}H_{27}O_5N$, Formel VI. *B.* Das Bromid entsteht aus Isokryptopinchlorid (S. 488) beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, das Jodid

beim Kochen mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, *Soc.* **109**, 887, 888). — Bromid („Äthyldihydroisoanhydrokryptopinbromid") $C_{23}H_{26}O_4N\cdot Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 227° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — Jodid $C_{23}H_{26}O_4N\cdot I$. Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 228—230° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. ***7.8-Methylendioxy-4-äthyl-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{20}H_{19}O_4N$, Formel I.

I. [Formel I] II. [Formel II]

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-2.4-diäthyl-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinoliniumhydroxyd** $C_{25}H_{31}O_5N$, Formel II. — Jodid, Äthylanhydrokryptopinjodäthylat $C_{25}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Entsteht neben Anhydrokryptopinjodäthylat aus Anhydrokryptopin (S. 485) beim Behandeln mit Äthyljodid (PERKIN, *Soc.* **109**, 983). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 290—295° (Zers.). Etwas löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Äthyl-desoxyberberin, „9-Äthyl-dihydroberberin"** $C_{22}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 492)*. *B.* Aus Berberiniumsulfat und Äthylmagnesiumbromid in Äther, zuletzt in der Wärme (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 57). — F: 165—166° (FR., C.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden 9-Äthyl-tetrahydroberberin (S. 478) und Pseudo-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 479) (FR., C.). Beim Kochen mit Methyljodid erhält man das Hydrojodid des 16-Methyl-9-äthyl-desoxyberberins (S. 494) (FR., C., *A.* **397**, 62). Gibt in 50%iger Essigsäure bei Einw. von Benzoldiazoniumsulfat-Lösung 16-Benzolazo-9-äthyl-desoxyberberin (S. 550) (FR., FLEISCHER, *A.* **411**, 9).

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-äthyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Äthyl-desoxyberberin, „16-Äthyl-dihydroberberin"** $C_{22}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Desoxyberberin beim Kochen mit überschüssigem Äthyljodid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 232). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). Sintert oberhalb 160° und schmilzt bei 194—195°.

5. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9.16-dimethyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9.16-dimethyl-16.17-didehydro-berbin, 9.16-Dimethyl-desoxyberberin, „9.16-Dimethyl-dihydroberberin"** $C_{22}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Methyl-desoxyberberin beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 54; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 222). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 155° (FR., C.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure an einer Bleikathode 9.16-Dimethyl-tetrahydroberberin und Pseudo-9.16-dimethyl-tetrahydroberberin (FR., C.). — Hydrochlorid. Hellgelbgrüne Stäbchen. F: 104° (FR., C.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (FR., C.). — $C_{22}H_{23}O_4N+HI$. Hellgelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.) (FR., C.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (FR., C.). — Sulfat. Hellgelbgrüne Tafeln (aus Alkohol). F: 116° (Zers.) (FR., C.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (FR., C.).

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{21}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-4-methyl-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{21}H_{21}O_4N$, Formel I.

7.8-Dimethoxy-2.4-dimethyl-1-äthyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin, „des-N-Methyl-1-äthyl-4-methyl-dihydroberberin" $C_{24}H_{27}O_4N$, Formel II. *B.* Aus 8.16-Dimethyl-9-äthyl-dihydroberberiniumjodid (S. 495) beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit konzentrierter wäßriger Kalilauge (Freund, Commessmann, *A.* 397, 64; vgl. Fr., Fleischer, *A.* 409, 188, 222). — Tafeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich bei 163—164° (Fr., C.). — Sulfat. Nadeln. F: 191—192° (Zers.) (Fr., C.). — Nitrat. Tafeln. Zersetzt sich bei 168° (Fr., C.).

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-propyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Propyl-desoxyberberin, „9-Propyl-dihydroberberin" $C_{23}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 492)*. Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° erhält man das Hydrojodid des 16-Methyl-9-propyl-desoxyberberins (S. 495) (Freund, Fleischer, *A.* 409, 262).

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isopropyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Isopropyl-desoxyberberin, „9-Isopropyl-dihydroberberin" $C_{23}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Berberiniumsulfat und Isopropylmagnesiumbromid in absol. Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (Freund, Lachmann, *A.* 397, 70). Das Hydrojodid entsteht aus 9-Isopropyl-tetrahydroberberin (S. 480) beim Erhitzen mit Jod und Alkohol im Rohr auf 100° (F., L., *A.* 397, 73). — Citronengelbe Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 167° bis 168°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Ligroin. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure 9-Isopropyl-tetrahydroberberin und Pseudo-9-isopropyl-tetrahydroberberin (S. 480). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° erhält man eine nicht näher beschriebene Verbindung [gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 229°], die beim Behandeln mit heißem alkoholischem Ammoniak in 16-Methyl-9-isopropyl-desoxyberberin (S. 495) übergeht. — $C_{23}H_{25}O_4N + HI + C_2H_6O$. Braune Tafeln. Zersetzt sich bei 110°. Schwer löslich in Wasser mit braunroter Farbe, leicht in Alkohol.

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{21}O_4N$, Formel III (R = H).

11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-äthyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-äthyl-dihydroberberin" $C_{23}H_{25}O_4N$, Formel III (R = $CH_3$). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Äthyl-desoxyberberin beim Kochen mit Methyljodid (Freund, Commessmann, *A.* 397, 63; vgl. Fr., Fleischer, *A.* 409, 188, 222). Aus 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 481) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (Fr., C., *A.* 397, 66). — Hellgelbe Säulen (aus Alkohol + Chloroform).

Schmilzt gegen 142—143° (FR., C.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (FR., C.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in Essigsäure bei 80—85° Methyläthylberberinalhydrat (S. 520) (FR., C., *A.* **397**, 68; FR., FL., *A.* **409**, 203, 254). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin und Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (FR., C., *A.* **397**, 64; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 188, 222). — $C_{23}H_{25}O_4N + HI$. Hellgelbe Tafeln und Säulen. F: 210° (Zers.) (FR., C.). Ist luft- und lichtempfindlich (FR., C.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-9-äthyl-16.17-didehydroberbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-9-äthyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{24}H_{29}O_5N$, Formel IV (S. 494). — Jodid $C_{24}H_{28}O_4N \cdot I$. *B.* Aus 16-Methyl-9-äthyl-desoxyberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* **397**, 63; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 222). Hellgelbe Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 250° (Zers.) (FR., C.). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit konzentrierter wäßriger Kalilauge des-N-Methyl-1-äthyl-4-methyl-dihydroberberin (S. 494).

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{23}O_4N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isobutyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{22}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isobutyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Isobutyl-desoxyberberin, „9-Isobutyl-dihydroberberin"** $C_{24}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Berberiniumchlorid und Isobutylmagnesiumbromid in siedendem Äther (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 85; FR., D. R. P. 242573; *C.* **1912** I, 385; *Frdl.* **10**, 1195). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Alkohol), dunkelgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 112—113° (FR., H.; FR.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (FR., H.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure an Bleikathoden 9-Isobutyltetrahydroberberin (S. 482) und Pseudo-9-isobutyl-tetrahydroberberin (S. 482) (FR., H.). Beim Kochen mit Methyljodid erhält man das Hydrojodid des 16-Methyl-9-isobutyl-desoxyberberins (S. 497) (FR., H.; FR.; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223). — $C_{24}H_{27}O_4N + HI$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 223° (Zers.) (FR., H.). — Nitrat. Hellgelbe Blättchen. F: 205° (Zers.) (FR., H.). — $2C_{24}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig + wenig Salzsäure). Zersetzt sich bei 220° (FR., H.).

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{22}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-propyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-propyl-dihydroberberin"** $C_{24}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Propyl-desoxyberberin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 262). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 129—131°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigester und Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Essigsäure bei 90° Methylpropylberberinalhydrat (S. 520). — $C_{24}H_{27}O_4N + HI$. Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224—227°.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isopropyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{22}H_{23}O_4N$, Formel I (R = H).

I. II.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isopropyl-16.17-didehydroberbin, 16-Methyl-9-isopropyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-isopropyl-dihydroberberin"** $C_{24}H_{27}O_4N$, Formel I (R = $CH_3$). *B.* Aus 9-Isopropyl-desoxyberberin beim

Erhitzen mit Methyljodid auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem alkoholischem Ammoniak (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 79; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 222). — Hellgelbe Würfel (aus Chloroform und Alkohol). F: 170—171° (FR., L.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer in Aceton, Eisessig und Ligroin, schwer in Alkohol und Äther (FR., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 80—90° Methylisopropylberberinalhydrat (S. 521) (FR., L., *A.* **397**, 83; FR., FL., *A.* **409**, 207 Anm. 2). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure bei 50—60° 16-Methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin und Pseudo-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin (FR., L.). — Perchlorat. Säulen. Zersetzt sich bei 213°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbbrauner Farbe (FR., L.).

**11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy - 8.16 - dimethyl - 9 - isopropyl-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8.16 - Dimethyl-9-isopropyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{25}H_{31}O_5N$, Formel II (S. 495). — Jodid $C_{25}H_{30}O_4N\cdot I$. Goldgelbe Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 232° (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 80). Sehr schwer löslich in Wasser. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen mit Alkali eine Base vom Schmelzpunkt 115—116° [hellbraune Nadeln (aus Alkohol)].

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{25}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-4-methyl-1-isobutyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{23}H_{25}O_4N$, Formel I.

**7.8-Dimethoxy-2.4-dimethyl-1-isobutyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin, „des-N-Methyl-1-isobutyl-4-methyl-dihydroberberin"** $C_{26}H_{31}O_4N$, Formel II. *B.* Aus 8.16-Dimethyl-9-isobutyl-dihydroberberiniumjodid beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen mit Kalilauge (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 88; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223). — Täfelchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 130° bis 131° (FR., H.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Äther, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser (FR., H.).

**Hydroxymethylat** $C_{27}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{23}H_{22}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{27}H_{34}O_4N\cdot I$. *B.* Aus des-N-Methyl-1-isobutyl-4-methyl-dihydroberberin (s. o.) beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, HAMMEL, *A.* **397**, 89). Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 164° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Methanol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Gibt beim Erhitzen auf 95°, beim Kochen in alkal. Lösung oder beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-1-isobutyl-4-methyl-dihydroberberin zurück.

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{23}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12 - Dimethoxy - 2.3 - methylendioxy-9-isoamyl-16.17 - didehydro - berbin, 9-Isoamyl-desoxyberberin, „9 - Isoamyl - dihydroberberin"** $C_{25}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Berberiniumsulfat beim Kochen mit Isoamylmagnesiumbromid in absol. Äther (FREUND, STEINBERGER, *A.* **397**, 95). — Amorphe, hellgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Essigester und Pyridin (FR., ST.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) in Alkohol 9-Isoamyl-tetrahydroberberin (S. 483); bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht außerdem Pseudo-9-isoamyl-tetrahydroberberin (S. 483) (FR., ST.). Das Hydrojodid gibt beim Erwärmen mit alkoholischem oder methylalkoholischem Ammoniak unter Luftzutritt Dehydroisoamyldihydroberberin (S. 500) (FR., ST.). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° erhält man das Hydrojodid des 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberins (FR., ST., *A.* **397**, 99; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223). — $C_{25}H_{29}O_4N + HI$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 141° (FR., ST.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in verd. Alkohol und Aceton, sehr leicht in Chloroform (FR., ST.).

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isobutyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{23}H_{25}O_4N$, Formel I (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isobutyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-isobutyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-isobutyl-dihydro-berberin"** $C_{25}H_{29}O_4N$, Formel I (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A*. **409**, 188, 223. — *B*. Das Hydrojodid entsteht aus 9-Isobutyl-desoxyberberin (S. 495) beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid (FR., HAMMEL, *A*. **397**, 86; FR., D. R. P. 242573; *C*. **1912** I, 385; *Frdl*. **10**, 1195). — Hellgelbe bis braune Prismen und Tafeln (aus Alkohol + wenig Chloroform). F: 147—148° (FR., H.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin (FR., H.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden erhält man 16-Methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin (S. 484) und Pseudo-16-methyl-9-isobutyl-tetrahydroberberin (S. 484) (FR., H.; FR., D. R. P. 242573). — $C_{25}H_{29}O_4N + HCl$ (bei 90°). Nadeln (aus Wasser). F: 148° (Zers.) (FR., H.). — Hydrobromid. Säulen (aus verd. Alkohol). F: 115—120° (Zers.) (FR., H.). — $C_{25}H_{29}O_4N + HI$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (FR., H.). Schwer löslich in Wasser (FR., H.). — Chloroplatinat. Blättchen (aus Alkohol). F: 217° (FR., H.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-9-isobutyl-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-9-isobutyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{26}H_{33}O_5N$, Formel II. — Jodid $C_{26}H_{32}O_4N \cdot I$. *B*. Aus 16-Methyl-9-isobutyl-desoxyberberin beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, HAMMEL, *A*. **397**, 88). Hellgelbe, lichtempfindliche Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 172° (Zers.). Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-1-isobutyl-4-methyl-dihydro-berberin (S. 496).

8. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{24}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-isoamyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-isoamyl-dihydroberberin"** $C_{26}H_{31}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A*. **409**, 188, 223. — *B*. Das Hydrojodid entsteht aus 9-Isoamyl-desoxyberberin beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (FREUND, STEINBERGER, *A*. **397**, 99). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 102° (FR., ST.). Ist sehr lichtempfindlich (FR., ST.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) in Alkohol 16-Methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin (S. 484); bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden entsteht außerdem Pseudo-16-methyl-9-isoamyl-tetrahydroberberin (S. 484) (FR., ST.).

9. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-n-octyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{26}H_{31}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-n-octyl-16.17-didehydro-berbin, 9-n-Octyl-desoxyberberin, „9-n-Octyl-dihydroberberin"** $C_{28}H_{35}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B*. Aus Berberiniumsulfat beim Kochen mit n-Octylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, STEINBERGER, *A*. **397**, 94). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5—89°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_{28}H_{35}O_4N + HI + H_2O$. Rotbraune Stäbchen (aus Alkohol). F: 122° bis 124°.

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin*** $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel I.

**7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin-hydroxymethylat bezw. 2-Methyl-1-oxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{21}H_{21}O_5N$, Formel II bezw. III, Oxyanhydrokryptopin. *B.* Aus Methoxyanhydrokryptopin A und B (S. 512) oder aus Äthoxyanhydrokryptopin A (S. 512) beim Lösen in verd. Salzsäure und Fällen des entstandenen Chlorids mit 20%iger Natronlauge (PERKIN, *Soc.* **109**, 857, 992). — Gelbbräunliche Krusten (aus Äther). Erweicht bei 120° und zersetzt sich dann allmählich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° erhält man Ketoanhydrokryptopin (S. 536). Beim Kochen mit Methanol entsteht Methoxyanhydrokryptopin A. — Chlorid $C_{21}H_{20}O_4N\cdot Cl$. Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Aceton. — Jodid $C_{21}H_{20}O_4N\cdot I$. Orangefarbene Prismen (aus Methanol). Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser. — $2C_{21}H_{20}O_4N\cdot Cl+PtCl_4$. Chromgelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen bei 200—240°.

2. ***7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], 7.8-Dioxy-4'.5'-methylendioxy-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-phenanthridin]*** $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel IV.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], „Dihydrochelerythrin"** $C_{21}H_{19}O_4N$, Formel V. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, KUFFNER, *B.* **64** [1931], 2035. — *B.* Aus O-Acetyl-homochelidonin (S. 510) bei der Einw. von Mercuriacetat (GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 161). Aus Chelerythrin (S. 510) beim Kochen mit Zink und verd. Salzsäure (KARRER, *B.* **50**, 221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—162° (G.), 162—163° (KA., *Helv.* **4** [1921], 706), 166—167° (SP., KU.). Unlöslich in Säuren (KA., *B.* **50**, 221).

### 2. 7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1-methyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], 7.8-Dioxy-4'.5'-methylendioxy-9-methyl-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-phenanthridin] $C_{19}H_{15}O_4N$, Formel VI.

**7.8-Dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1.2-dimethyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], „Methyl-dihydrochelerythrin", Methyl-chelalbin** $C_{22}H_{21}O_4N$, Formel VII. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 163; KARRER, *Helv.* **6** [1923], 232; G., STICHEL, *Ar.* **1924**, 490. — *B.* Aus alkoholfreiem Chelerythrin und Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (K., *B.* **50**, 219). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (K., *Helv.* **4** [1921], 706), 206° (G., ST., *Ar.* **1924**, 497). Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol; unlöslich in verd. Säuren (K., *B.* **50**, 220). Löslich in konz. Säuren beim Erhitzen, fällt beim Verdünnen der Lösung wieder aus (K., *B.* **50**, 220).

**3. 7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1-äthyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2': 3.4-isochinolin], 7.8-Dioxy-4'.5'-methylendioxy-9-äthyl-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-phenanthridin]** $C_{20}H_{17}O_4N$, Formel I.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1-äthyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2': 3.4-isochinolin], „Äthyl-dihydrochelerythrin", Äthyl-chelalbin** $C_{23}H_{23}O_4N$, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 163, KARRER, *Helv.* **6** [1923], 232; G., STICHEL, *Ar.* **1924**, 490. — *B.* Aus alkoholfreiem Chelerythrin und Äthylmagnesiumjodid in absol. Äther (K., *B.* **50**, 220). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Unlöslich in verd. Salzsäure; löst sich in siedender, mäßig konzentrierter Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus (K., *B.* **50**, 220).

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{19}O_4N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyliden-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{19}O_4N$, Formel III (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyliden-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-äthyliden-desoxyberberin, „16-Methyl-9-äthyliden-dihydro-berberin"** $C_{23}H_{23}O_4N$, Formel III (R = $CH_3$). *B.* Aus Methyläthylberberinalhydrat (S. 520) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 205, 258). Das Jodid entsteht aus Methyläthylberberinalhydrat (S. 520) beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FR., FL.). — Safrangelbe Pyramiden (aus Chloroform + Alkohol). F: 185—186°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Gibt beim Behandeln mit Zinn in starker Salzsäure 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 481). — $C_{23}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{23}H_{23}O_4N + HI$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 223—224° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-9-äthyliden-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-9-äthyliden-dihydroberberinium-hydroxyd** $C_{24}H_{27}O_5N$, Formel IV. *B.* Das Jodid entsteht aus 16-Methyl-9-äthyliden-desoxyberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 260). Das Jodid bildet sich auch bisweilen aus Methyläthylberberinalhydrat (S. 520) beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FR., FL.). Das Chlorid erhält man aus Dimethyl-äthyl-berberinal (S. 535) beim Lösen in Salzsäure (FR., FL.). — Chlorid $C_{24}H_{26}O_4N \cdot Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—201°. — Jodid $C_{24}H_{26}O_4N \cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 235° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Verhalten gegen Silberoxyd: FR., FL. Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Dimethyl-äthyl-berberinal (S. 535).

2. ***7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1-propyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2': 3.4-isochinolin]*** $C_{21}H_{19}O_4N$, Formel V.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1-propyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2': 3.4-isochinolin], „Propyl-dihydrochelerythrin", Propyl-chelalbin** $C_{24}H_{25}O_4N$, Formel VI. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 163;

KARRER, *Helv.* **6** [1923], 232; G., STICHEL, *Ar.* **1924**, 490. — *B.* Aus alkoholfreiem Chelerythrin und Propylmagnesiumjodid in absol. Äther (K., *B.* **50**, 220). — Krystalle (aus Alkohol).

**5. Dioxy-Verbindung** $C_{23}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**„Dehydroisoamyldihydroberberin"** $C_{25}H_{27}O_4N$(?), s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus dem Hydrojodid des 9-Isoamyl-desoxyberberins (S. 496) beim Erwärmen mit alkoholischem oder methylalkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Luft (FREUND, STEINBERGER, *A.* **397**, 101). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol + Chloroform), die am Licht und an der Luft rasch dunkel werden. F: 249° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Alkohol 9-Isoamyl-tetrahydroberberin (S. 483), bei der elektrolytischen Reduktion entsteht außerdem Pseudo-9-isoamyl-tetrahydroberberin (S. 483). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man die Salze des Isoamyl-oxy-dihydroberberins (S. 535) und eine nicht näher beschriebene Verbindung [rotbraune Rhomben; zersetzt sich bei 180—185°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester].

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.

**1. 7.8-Dioxy-6′.7′-methylendioxy-[naphtho-1′.2′:3.4-isochinolin], 7.8-Dioxy-4′.5′-methylendioxy-[benzo-1′.2′:1.2-phenanthridin]** $C_{18}H_{11}O_4N$, Formel I.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6′.7′-methylendioxy-[naphtho-1′.2′:3.4-isochinoliniumhydroxyd] bezw. 2-Methyl-1-oxy-7.8-dimethoxy-6′.7′-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1′.2′:3.4-isochinolin] bezw. 5.6-Dimethoxy-2-[6.7-methylendioxy-1-methylamino-naphthyl-(2)]-benzaldehyd** $C_{21}H_{19}O_5N$, Formel II bezw. III bezw. IV.

**Chelerythrin** *(S. 493)*. Über die Trennung von Chelerythrin, Sanguinarin und Protopin vgl. KOŹNIEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1910** Reihe A, 236; *C.* **1910** II, 1932. — Schmelzpunkt des Alkoholats: 205° (KARRER, *Helv.* **4** [1921], 706), 207° (BAUER, HEDINGER, *Ar.* **258** [1920], 168). Über ein Präparat, das keinen Krystallalkohol enthält, vgl. KA., *B.* **50**, 216. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumcyanid-Lösung in verd. Salzsäure Chelerythrin-pseudocyanid (S. 545) (KA., *B.* **50**, 217). Kondensiert sich mit Acetylaceton zu Anhydro-[chelerythrin-acetylaceton] (S. 541), mit p-Nitro-benzylcyanid zu Anhydro-[chelerythrin-p-nitro-benzylcyanid] (S. 546) (KA., *B.* **50**, 218). Alkoholfreies Chelerythrin gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in absol. Äther Methyl-dihydrochelerythrin (S. 498); analog verlaufen die Reaktionen mit anderen Alkylmagnesiumhalogeniden (KA., *B.* **50**, 219; vgl. GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 163; KA., *Helv.* **6** [1923], 232; G., STICHEL, *Ar.* **1924**, 490, 496). — **Perjodid** $C_{21}H_{18}O_4N\cdot I + I_2$. Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (Ko., *Anz. Krakau. Akad.* **1910**, Reihe A, 243; *C.* **1910** II, 1932). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht in Aceton (Ko.). — **Chelerythrin-pseudocyanid** s. S. 545.

**Phenylhydrazon** $C_{27}H_{25}O_4N_3$. Der Verbindung kommt wahrscheinlich nebenstehende Konstitution zu. — *B.* Aus Chelerythrin beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig + Alkohol (KARRER, *B.* **50**, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—160° (K., *Helv.* **4** [1921], 706; vgl. K., *B.* **50**, 218). — Zersetzt sich allmählich an der Luft und auch im Hochvakuum (K., *B.* **50**, 218).

**2. [3.6-Dioxy-xanthen]-[α.β-benzisoxazolin]-spiran-(9.3′)** $C_{19}H_{13}O_4N$, Formel I.

**Sultam des 9-Amino-3.6-dioxy-9-[2-sulfo-phenyl]-xanthens** bezw. **6-Oxy-9-[2-sulfamid-phenyl]-fluoron** $C_{19}H_{13}O_5NS$, Formel II bezw. III, **Resorcinsaccharein** (*S. 494*). Überführung in ein Quecksilberderivat: FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 308335; *C.* **1918** II, 881; *Frdl.* **13**, 992.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{23}O_4N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-2-benzyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[3.4-Dioxy-2-benzyl-benzyl]-norhydrohydrastinin*** $C_{24}H_{23}O_4N$, Formel IV.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-2-benzyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[3.4-Dimethoxy-2-benzyl-benzyl]-hydrohydrastinin** $C_{27}H_{29}O_4N$, Formel V. *B.* Aus dem Jodmethylat des 9-Phenyl-tetrahydroberberins (S. 503) oder des Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberins (S. 503) beim Behandeln mit Silberchlorid in verd. Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 113; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109,5—110,5° (F., Z.), 112—113° (M.). — Beim Erhitzen mit Natriumdichromat in Essigsäure auf 90° erhält man Hydrastinin (F., Z.; M.). — $C_{27}H_{29}O_4N + HI$. Würfel (aus verd. Alkohol). F: 217—219° (F., Z.), 218° (M.).

2. ***7.8-Dioxy-1-phenyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{24}H_{23}O_4N$, Formel VI.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-phenyl-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Hydro-des-N-methyl-phenyltetrahydroberberin“** $C_{27}H_{29}O_4N$, Formel VII. *B.* Aus des-N-Methyl-phenyltetrahydroberberin (S. 502) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei ca. 30° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 112). — Würfel (aus Alkohol). F: 142—143°. — Hydrochlorid. Würfel. F: 271—272°. — Hydrojodid. Gelbliche Stäbchen. F: 257°.

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{25}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{25}H_{25}O_4N$, Formel VIII.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Allo-hydro-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin“** $C_{28}H_{31}O_4N$, Formel IX. *B.* Aus Allo-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 504) beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 219). — Prismen. F: 156—157°.

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{25}H_{25}O_4N$, Formel I.

I. II.

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-8.17-des-dihydro-berbin,** „Iso-hydro-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin" $C_{28}H_{31}O_4N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Freund, Fleischer, *A.* **409**, 221. — *B.* Aus 9-Benzyl-tetrahydroberberinchlormethylat (S. 504) beim Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad, neben des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503) (Freund, Fleischer, *A.* **397**, 50, 51). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 96—98°. Leicht löslich in heißem Ligroin. — $C_{28}H_{31}O_4N$ + HI (bei 130—135°). Säulen (aus verd. Alkohol). F: 229° (Zers.).

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_4N$.

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{21}O_4N$.

1. ***7.8-Dioxy-1-phenyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{24}H_{21}O_4N$, Formel III.

III. IV.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-1-phenyl-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** „des-N-Methyl-phenyltetrahydroberberin" $C_{27}H_{27}O_4N$, Formel IV. *B.* Aus 9-Phenyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 503) oder aus Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 503) beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge (Freund, Zorn, *A.* **397**, 110). — Würfel (aus Alkohol + Chloroform). F: 153°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Ligroin, leichter in Aceton, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei etwa 30° Hydro-des-N-methyl-phenyltetrahydroberberin (S. 501). Verhalten beim Kochen mit Eisessig: F., Z. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. — Hydrojodid. Hellgelbe Täfelchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 208°.

**Hydroxymethylat** $C_{28}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{24}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{28}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus des-N-Methyl-phenyltetrahydroberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (Freund, Zorn, *A.* **397**, 111). Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 238° (Zers.).

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-berbin*** $C_{24}H_{21}O_4N$, s. untenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-berbin** $C_{26}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Höherschmelzende Form, 9-Phenyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Phenyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Aus 9-Phenyl-desoxyberberin beim Behandeln mit Zink und verd. Schwefelsäure (Gadamer, *Ar.* **248**, 692) oder beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Freund, Zorn, *A.* **397**, 109). Bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Phenyl-desoxyberberin in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure, neben Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberin (s. u.) (F., Z., *A.* **397**, 108; Merck, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). Aus 9-Phenyl-berberiniumchlorid beim Behandeln mit Zink in verd. Schwefelsäure (G., *Ar.* **248**, 691). — Tafeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 223° (F., Z.; G.). Schwer löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Ligroin, leicht in Toluol, Chloroform und Nitrobenzol (F., Z.). — Sulfat. Würfel. Zersetzt sich bei 241° (F., Z.).

**Hydroxymethylat** $C_{27}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{24}H_{19}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{27}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Aus 9-Phenyl-tetrahydroberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 110; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 243° (F., Z.; M.). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen 9-Phenyl-tetrahydroberberin zurück (F., Z.). Beim Behandeln mit Silberchlorid in verd. Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad erhält man 1-[3.4-Dimethoxy-2-benzyl-benzyl]-hydrohydrastinin (S. 501) (F., Z.; M.). Liefert bei der Einw. von Silberoxyd in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-phenyltetrahydroberberin (S. 502) (F., Z.).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-9-phenyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberin"***. *B.* Entsteht neben 9-Phenyltetrahydroberberin (S. 502) bei der elektrolytischen Reduktion von 9-Phenyl-desoxyberberin in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FREUND, ZORN, *A.* 397, 108; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 202—204° (M.), 204—205° (F., Z.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Ligroin und Äther, leicht in Benzol, Aceton, Chloroform und Nitrobenzol (F., Z.). — Hydrojodid. Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 235° (F., Z.). — Sulfat. Leicht löslich in Wasser (M.).

**Hydroxymethylat** $C_{27}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{24}H_{19}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{27}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberin beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 111). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 247° (FR., Z.; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). Liefert beim Erhitzen Pseudo-9-phenyltetrahydroberberin zurück (F., Z.). Beim Behandeln mit Silberchlorid in verd. Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad erhält man 1-[3.4-Dimethoxy-2-benzyl-benzyl]-hydrohydrastinin (S. 501) (M.). Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-phenyltetrahydroberberin (S. 502) (F., Z.).

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{23}O_4N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-2-styryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{25}H_{23}O_4N$, Formel I.

I. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot NH}$, $HC$—$H_2C\cdot C_6H_2(CH{:}CH\cdot C_6H_5)(OH)_2$

II. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot N\cdot CH_3}$, $HC$—$H_2C\cdot C_6H_2(CH{:}CH\cdot C_6H_5)(O\cdot CH_3)_2$

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-2-styryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin" $C_{28}H_{29}O_4N$, Formel II. *B.* Aus 9-Benzyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 504) beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol bei 50° und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 33; FR., D. R. P. 241136, 242217; *C.* **1912** I, 176, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1198). Entsteht in analoger Reaktion aus Pseudo-9-benzyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (S. 505) (FR., FL., *A.* **397**, 35). Aus 9-Benzyl-tetrahydroberberin-chlormethylat (S. 504) beim Kochen mit Alkali (FR., FL., *A.* **397**, 35) oder beim Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad, neben Iso-hydro-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 502) (FR., FL., *A.* **397**, 51). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 121—122° (FR., D. R. P. 241136, 242217), 121—122,5° (FR., FL.). Leicht löslich in heißem Ligroin und heißem Alkohol (FR., FL.), in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Äther (FR., D. R. P. 241136, 242217). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 90° Hydrastinin und 3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd (FR., FL.; vgl. FR., D. R. P. 241136). Kann weder elektrolytisch, noch mit Zinn und Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol oder mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium reduziert werden (FR., FL.). Ist gegen siedenden Eisessig und gegen siedenden Alkohol beständig (FR., FL.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 238—240° (FR., FL.). — Hydrojodid. Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (FR., FL.). — $C_{28}H_{29}O_4N + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 209—210° (FR., FL.). Schwer löslich in Alkohol (FR., FL.).

**Hydroxymethylat** $C_{29}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{25}H_{20}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{29}H_{32}O_4N\cdot I$. *B.* Aus des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 38). Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge des-N.N-Dimethyl-benzyltetrahydroberberin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 782).

2. ***7.8-Dioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{25}H_{23}O_4N$, Formel I.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** „Allo-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin" $C_{28}H_{29}O_4N$, Formel II. *B.* Entsteht in geringer Menge neben des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503) aus 9-Benzyl-tetrahydroberberin-jodmethylat (s. u.) beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol bei 50° und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge (MERCK, zit. von FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 217). — Täfelchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 138° bis 140°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Allo-hydro-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 501).

**Hydroxymethylat** $C_{29}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{25}H_{20}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{29}H_{32}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Allo-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 219). Graues Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 197°.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-berbin*** $C_{25}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzylberbin** $C_{27}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) ***Höherschmelzende Form, 9-Benzyl-dihydrodesoxyberberin, „9-Benzyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin (S. 507) beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 30; FR., D. R. P. 241136, 242217; *C.* **1912** I, 176, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1198). Aus 9-Benzyl-desoxyberberin (FR., FL., *A.* **397**, 32) oder aus 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin (S. 550) (FR., FL., *A.* **411**, 8) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 50—60° bezw. 30—40°, neben Pseudo-9-benzyl-tetrahydroberberin (s. u.). Entsteht neben 9-Benzyl-desoxyberberin (S. 507) bei 1¾-stdg. Erwärmen von 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin mit Zinkstaub und Essigsäure (FR., FL., *A.* **411**, 7). — Hellgelbe Tafeln oder gelblichgrüne Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 163—165° (FR., FL., *A.* **397**, 31; **411**, 8; FR., D. R. P. 241136, 242217). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (FR., FL., *A.* **397**, 31; FR., D. R. P. 241136, 242217). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr das entsprechende Jodmethylat (s. u.) (FR., FL., *A.* **397**, 33; FR., D. R. P. 241136, 242217). Reagiert nicht mit Äthyljodid oder Äthylbromid bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° (FR., FL., *A.* **397**, **33**; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 209). Ist gegen heißes Essigsäureanhydrid und gegen Jod in Chloroform beständig (FR., FL., *A.* **397**, 32). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol (FR., FL., *A.* **397**, 32). — $C_{27}H_{27}O_4N + H_2SO_4$. Säulen. Färbt sich von 195° an allmählich gelb, zersetzt sich bei 227° (FR., FL., *A.* **397**, 31). Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol (FR., FL., *A.* **397**, 31). — Nitrat. Nadeln. Beginnt sich von 125° an gelb zu färben, zersetzt sich bei 175° (FR., FL., *A.* **397**, 31). Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol (FR., FL., *A.* **397**, 31).

**Hydroxymethylat** $C_{28}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{25}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus 9-Benzyl-tetrahydroberberin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 33; FR., D. R. P. 241136, 242217; *C.* **1912** I, 176, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1199). Das Chlorid bildet sich aus dem Jodid beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberchlorid in wäßrig-alkoholischer Aufschlämmung (FR., FL., *A.* **397**, 34). — Chlorid $C_{28}H_{30}O_4N\cdot Cl$. Gelbliche Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 228° (FR., FL., *A.* **397**, 35). Leicht löslich in heißem Wasser (FR., FL., *A.* **397**, 35). Gibt beim Kochen mit Alkali des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503) (FR., FL., *A.* **397**, 35). Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin und Iso-hydro-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 502) (FR., FL., *A.* **397**, 51). — Jodid $C_{28}H_{30}O_4N\cdot I$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol + wenig Alkalilauge). Zersetzt sich bei 224° (FR., FL.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 225° (FR., D. R. P. 241136, 242217). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Chloroform (FR., D. R. P.

241136, 242217). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen 9-Benzyl-tetrahydroberberin zurück (FR., FL., *A.* **397**, 33). Beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd und 50%igem Alkohol bei 50° und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge erhält man des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503) (FR., FL., *A.* **397**, 33; FR., D. R. P. 241136, 242217) und in geringer Menge Allo-des-N-methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 504) (MERCK, zit. von FR., FL., *A.* **409**, 217).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-9-benzyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-9-benzyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin (S. 507) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 32) oder aus 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin (S. 550) (FR., FL., *A.* **411**, 8) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 50—60° bezw. 30—40°, neben 9-Benzyl-tetrahydroberberin (S. 504). — Grauweißes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 141—142° (FR., FL., *A.* **409**, 191; **411**, 8). Leicht löslich in heißem Alkohol (FR., FL., *A.* **397**, 32).

**Hydroxymethylat** $C_{28}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{25}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{28}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-9-benzyl-tetrahydroberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 35). Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in 50%igem Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (S. 503).

4. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-phenyl-berbin*** $C_{25}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-phenyl-berbin** $C_{27}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). Zur Konstitution der beiden Formen vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 188, 223.

a) ***Höherschmelzende Form, 16-Methyl-9-phenyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin".*** *B.* Aus 16-Methyl-9-phenyl-desoxyberberin (S. 507) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden unter Kühlung, neben Pseudo-16-methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin (s. u.) (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 115). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform und Alkohol). F: 178—179° (FR., Z.). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform bildet sich 16-Methyl-9-phenyl-desoxyberberin zurück (FR., Z.). Reagiert nicht mit Methyljodid bei mehrstündigem Erwärmen im Rohr (FR., Z.; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 209). — Sulfat. Prismen. F: 206° (FR., Z.). Schwer löslich.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-phenyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin".*** *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Täfelchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 211—212° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 116). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 257°. Schwer löslich.

**Hydroxymethylat** $C_{28}H_{31}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{25}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{28}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-16-methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 117; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 209). Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 247—248°.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{25}O_4N$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-α-methyl-2-styryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{26}H_{25}O_4N$, Formel I.

I. II.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-α-methyl-2-styryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, „des-N-Methyl-1-benzyl-4-methyl-tetrahydroberberin" $C_{29}H_{31}O_4N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 192, 224. — *B.* Aus dem Jodmethylat des Pseudo-16-methyl-9-benzyl-tetrahydroberberins (S. 506) beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit

Alkalilauge (FR., FL., *A*. **397**, 46; **409**, 224). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 126° (FR., FL., *A*. **397**, 46; **409**, 224). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (FR., FL., *A*. **397**, 46). — Beim Erwärmen mit Natriumdichromat in Essigsäure auf 90° erhält man Hydrastinin und eine nicht näher beschriebene stickstofffreie Verbindung vom Schmelzpunkt 168—171° [Tafeln (aus Alkohol + Chloroform)] (FR., FL., *A*. **409**, 224).

**Hydroxymethylat** $C_{30}H_{35}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{26}H_{22}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{30}H_{34}O_4N\cdot I$. *B*. Aus des-N-Methyl-1-benzyl-4-methyl-tetrahydroberberin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, FLEISCHER, *A*. **397**, 46). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 239° (FR., FL., *A*. **397**, 46). Schwer löslich in heißem verdünntem Alkohol (FR., FL., *A*. **397**, 46). Über das Verhalten beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge vgl. FR., FL., *A*. **397**, 47; **409**, 193.

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-berbin*** $C_{26}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-berbin** $C_{28}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Konstitution der beiden Formen vgl. FREUND, FLEISCHER, *A*. **409**, 191.

a) ***Höherschmelzende Form, 16-Methyl-9-benzyl-dihydrodesoxyberberin, „16-Methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin“.*** *B*. Aus 16-Methyl-9-benzyl-desoxyberberin (S. 508) beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FREUND, FLEISCHER, *A*. **397**, 43; FR., D. R. P. 242573; *C*. **1912** I, 385; *Frdl*. **10**, 1195) oder bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Blei-Kathoden bei 40—50°, neben Pseudo-16-methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin (s. u.) (FR., FL., *A*. **397**, 45; vgl. FR., D. R. P. 242573). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 162,5° bis 164° (FR., FL., *A*. **397**, 43), 163° (FR., D. R. P. 242573). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, löslich in heißem Eisessig (FR., FL., *A*. **397**, 44), unlöslich in Wasser (FR., D. R. P. 242573). Hat nur schwach basische Eigenschaften (FR., FL., *A*. **397**, 44). — Ist gegen Jod oder Brom in Chloroform beständig (FR., FL., *A*. **397**, 44). Reagiert nicht mit Methyljodid beim Erwärmen auf dem Wasserbad (FR., FL., *A*. **397**, 44, 45; **409**, 192, 209). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 215° (FR., FL., *A*. **397**, 44). — Sulfat. Nadeln. Färbt sich bei 160° gelb, zersetzt sich oberhalb 170° (FR., FL., *A*. **397**, 44).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Pseudo-16-methyl-9-benzyl-dihydrodesoxyberberin, „Pseudo-16-methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin“.*** *B*. Entsteht neben 16-Methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin (s. o.) aus 16-Methyl-9-benzyl-desoxyberberin (S. 508) bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 40—50° (FREUND, FLEISCHER, *A*. **397**, 45; vgl. FR., D. R. P. 242573; *C*. **1912** I, 385; *Frdl*. **10**, 1195). — Tafeln (aus Alkohol). F: 134—136° (FR., FL., *A*. **397**, 45; **409**, 192).

**Hydroxymethylat** $C_{29}H_{33}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{26}H_{23}O_2(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{29}H_{32}O_4N\cdot I$. *B*. Aus Pseudo-16-methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, FLEISCHER, *A*. **397**, 45; **409**, 224). Gelbliche, undeutliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245° (FR., FL., *A*. **409**, 224). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge des-N-Methyl-1-benzyl-4-methyl-tetrahydroberberin (S. 505) (FR., FL., *A*. **397**, 46; **409**, 224).

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

1. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{24}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Phenyl-desoxyberberin, „9-Phenyl-dihydroberberin“** $C_{26}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 495)*. *B*. {Bei gelindem Kochen .... *Frdl*. **8**, 1172}; vgl. FREUND, ZORN, *A*. **397**, 107; GADAMER, *Ar*. **248**, 692; FALTIS, *M*. **31**, 562). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (FR., Z.), 196° (FA.). Ziemlich leicht löslich in Xylol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther (FA.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser erhält man 3.4-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure (FA.), mit Jod in Alkohol das Jodid des Isophenyl-

berberins (s. u.) neben wenig 9-Phenyl-berberiniumjodid (S. 319) (G.). Liefert beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure (G.) oder beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FR., Z.) 9-Phenyl-tetrahydroberberin (S. 502); bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden entsteht außerdem Pseudo-9-phenyl-tetrahydroberberin (S. 503) (FR., Z.; MERCK, D. R. P. 259873; *C.* **1913** I, 1904; *Frdl.* **11**, 1008). — $C_{26}H_{22}O_4N + HCl + 4H_2O$. F: 160° (FR., Z.), 160—162° (G.). Färbt sich an der Luft orangegelb (FR., Z.). — Hydrojodid. Gelbe Würfel. F: 215° (Zers.) (FR., Z.). — Sulfat. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 170° (FR., Z.). — Nitrat. Tafeln. Zersetzt sich bei 224° (FR., Z.).

„Isophenylberberinchlorid" $C_{26}H_{22}O_4N \cdot Cl + H_2O$. *B.* Das entsprechende Jodid entsteht aus 9-Phenyl-desoxyberberin-hydrochlorid beim Behandeln mit Jod in Alkohol und Reduktion der entstandenen Perjodide mit schwefliger Säure, neben wenig 9-Phenyl-berberiniumjodid; das Chlorid erhält man durch Umsetzen des Jodids mit Silberchlorid (GADAMER, *Ar.* **248**, 692). Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 275—278° (Zers.) (G.). Löslich in Wasser und Alkohol (G.). Gibt bei Zusatz von Ammoniak eine ätherlösliche Fällung (G.). Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entsteht 9-Phenyl-tetrahydroberberin (S. 502) (FEIST, AWE, *Ar.* **1933**, 42, 51; vgl. G.). — $C_{26}H_{22}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln. Sintert bei 250°, zeigt bei 280° noch keine Zersetzung (G.).

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{21}O_4N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{25}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Benzyl-desoxyberberin, „9-Benzyl-dihydroberberin"** $C_{27}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 495)*. *B.* Aus 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin (S. 550) bei kurzem Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 7). — Gibt beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 9-Benzyl-tetrahydroberberin (S. 504) (FR., FL., *A.* **397**, 30; FR., D. R. P. 241136, 242217; *C.* **1912** I, 176, 300; *Frdl.* **10**, 1194, 1198); bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 50—60° entsteht außerdem Pseudo-9-benzyl-tetrahydroberberin (S. 505) (FR., FL., *A.* **397**, 32). Reaktion mit MICHLERschem Keton und Phosphoroxychlorid: FR., FL., *A.* **411**, 13. Liefert in 50%iger Essigsäure bei Einw. von Benzoldiazoniumsulfat-Lösung 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin (S. 550) (FR., FL., *A.* **411**, 6). Reagiert analog mit anderen Diazoniumsalz-Lösungen (FR., FL., *A.* **411**, 9).

2. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{25}H_{21}O_4N$, Formel I (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-phenyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-phenyl-dihydroberberin"** $C_{27}H_{25}O_4N$, Formel I (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER,

I. II.

*A.* **409**, 188, 223. — *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Phenyl-desoxyberberin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 114). Das Hydrobromid bildet sich aus 16-Methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin (S. 505) bei der Einw. von Brom in Chloroform (FR., Z., *A.* **397**, 117). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 178—179° (FR., Z.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Aceton, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden unter Kühlung 16-Methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin (S. 505) und Pseudo-16-methyl-9-phenyl-tetrahydroberberin (S. 505) (FR., Z.). — Hydrobromid. F: 233° (FR., Z.). — $C_{27}H_{25}O_4N + HI$. Gelbe Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 245° (FR., Z.). — Sulfat. Gelbe Nadeln. F: 160° (FR., Z.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-9-phenyl-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-9-phenyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{28}H_{29}O_5N$, Formel II. — Jodid $C_{28}H_{28}O_4N \cdot I$. *B.* Aus 16-Methyl-9-phenyl-desoxyberberin beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (FREUND, ZORN, *A.* **397**, 115). Gelbe Stäbchen mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100—120°, zersetzt sich bei 190—200°.

**3. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{26}H_{23}O_4N$, Formel I (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-16.17-didehydroberbin, 16-Methyl-9-benzyl-desoxyberberin, „16-Methyl-9-benzyl-dihydroberberin"** $C_{28}H_{27}O_4N$, Formel I (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER,

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

*A.* **409**, 188, 190, 195. — *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Benzyl-desoxyberberin (S. 507) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (FR., BECK, *B.* **37**, 4677; FR., FL., *A.* **397**, 41; FR., D. R. P. 242573; *C.* **1912** I, 385; *Frdl.* **10**, 1195). Aus 16-Methyl-berberiniumjodid (S. 517) beim Erwärmen mit Benzylmagnesiumchlorid in absol. Äther (FR., FL., *A.* **409**, 227). — Hellgelbe, lichtempfindliche Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 187—188° (FR., FL., *A.* **397**, 42; **409**, 228; FR., D. R. P. 242573). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform (FR., FL., *A.* **397**, 41; FR., D. R. P. 242573). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 90° Dehydro-benzylmethyldihydroberberin (s. u.) und eine Verbindung vom Zersetzungspunkt 197° (vielleicht Chlorid des Methylbenzylberberinalhydrats) (FR., FL., *A.* **397**, 47; **409**, 203, 208). Beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man 16-Methyl-9-benzyltetrahydroberberin (S. 506) (FR., FL., *A.* **397**, 43; FR., D. R. P. 242573); bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden bei 40—50° entsteht außerdem Pseudo-16-methyl-9-benzyl-tetrahydroberberin (S. 506) (FR., FL., *A.* **397**, 45; vgl. FR., D.R.P. 242573). — Hydrojodid. Gelbes oder braunes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 181—182° (FR., B.; FR., FL., *A.* **397**, 42). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (FR., B.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.16-dimethyl-9-benzyl-16.17-didehydroberbiniumhydroxyd, 8.16-Dimethyl-9-benzyl-dihydroberberiniumhydroxyd** $C_{29}H_{31}O_5N$, Formel II. — Jodid $C_{29}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus 16-Methyl-9-benzyl-desoxyberberin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 42). Rötlichgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 167°.

**4. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-äthyl-9-benzyl-16.17-didehydroberbin** $C_{27}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-äthyl-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Äthyl-9-benzyl-desoxyberberin, „16-Äthyl-9-benzyldihydroberberin"** $C_{29}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin beim Erwärmen mit überschüssigem Äthyljodid auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 42). — Hellgelbe, Krystallalkohol enthaltende Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 155—158°.

## 8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$.

**11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-6.7.16.17-tetradehydro-berbin** $C_{26}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-benzyl-6.7.16.17-tetradehydro-berbin, „Dehydrobenzylmethyldihydroberberin"** $C_{28}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 208. — *B.* Aus 16-Methyl-9-benzyldesoxyberberin bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 90° (FR., FL., *A.* **397**, 47). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 203—204° (FR., FL., *A.* **397**, 47). — Beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 40—50° erhält man die Verbindung $C_{28}H_{29}O_4N$ (S. 509) und eine

nicht näher beschriebene Verbindung (Fr., Fl., *A*. **397**, 49; **409**, 212 Anm. 2). Reagiert nicht beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid (Fr., Fl., *A*. **397**, 48). — Sulfat. Gelbe Stäbchen. Zersetzt sich bei 229° (Fr., Fl., *A*. **397**, 48).

Verbindung $C_{28}H_{29}O_4N$. *B*. Aus Dehydro-benzylmethyldihydroberberin (S. 508) beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 40—50° (Freund, Fleischer, *A*. **397**, 49; vgl. Fr., Fl., *A*. **409**, 212 Anm. 2). — Krystalle (aus Alkohol und Chloroform). F: 164—165° (Fr., Fl., *A*. **397**, 50). — Reagiert nicht mit überschüssigem Methyljodid beim Erwärmen auf dem Wasserbad (Fr., Fl., *A*. **397**, 50).

# C. Trioxy-Verbindungen.

## 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_5N$.

**1. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{17}H_{17}O_5N$, Formel I.

I. [Strukturformel: $H_2C<(O)_2$, HO, $CH_2$, $CH_2$, NH, CH, $CH_2$, OH, OH]

II. [Strukturformel: $H_2C<(O)_2$, $CH_3\cdot O$, $CH_2$, $CH_2$, $N\cdot CH_3$, CH, $NO_2$, $CH_2$, $O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$]

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-nitrohomoveratrol]** $C_{21}H_{24}O_7N_2$, Formel II. *B*. Bei 2-wöchiger Einw. von Nitrohomoveratrol auf Kotarnin in Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (G. M. Robinson, R. Robinson, *Soc*. **105**, 1458). — Krystalle (aus Essigester). Die Lösung in verd. Salzsäure ist gelb.

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_{18}H_{19}O_5N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-(α-oxy-äthyl)-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Strukturformel: R·O, R·O, CH(OH)·$CH_3$, R, HC, N, $CH_2$, $H_2C$, O, O, $CH_2$]

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-(α-oxy-äthyl)-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Oxytetrahydroanhydrokryptopin"** $C_{21}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B*. Aus Anhydrodihydrokryptopin B (S. 468) bei ½-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure oder 3-tägigem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Perkin, *Soc*. **109**, 948). — Amorph (aus Methanol mit Wasser gefällt). F: ca. 75°. Leicht löslich in Äther mit bläulicher Fluorescenz; leicht löslich in Eisessig und Salzsäure. — Die Lösung in Eisessig gibt beim Versetzen mit Schwefelsäure eine gelbliche Färbung, die auf Zusatz von Wasser in Grün übergeht. — Hydrojodid. Prismen. F: 155—158° (Zers.). — Sulfat. Prismen (aus Wasser). F: ca. 150°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $2C_{21}H_{25}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag.

2. ***11.12.17-Trioxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Strukturformel: $H_2C<(O)_2$, HO, HC, $CH_2$, $CH_2$, N—R, $CH_2$, $H_2C$, O·R, O·R]

**8-Methyl-17-oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin, Dihydroallokryptopin** $C_{21}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B*. Durch Reduktion von α-Allokryptopin (S. 532) mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Gadamer, *Ar*. **258** [1920], 159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168°. Löslich in Äther und Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid Isodihydroallokryptopinchlorid (S. 474). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

3. *2.3.17 - Trioxy - 11.12 - methylendioxy - 8.17 - des - dihydro - berbin* $C_{18}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-17-oxy-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin, Dihydrokryptopin** $C_{21}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Kryptopin mit Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **109**, 931; vgl. a. DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 644). — Wasserfreie Prismen (aus Äther oder Methanol); amorphes Pulver mit ca. 1 $H_2O$ (aus den wäßr. Lösungen seiner Salze mit Ammoniak gefällt). Schäumt wasserhaltig bei 105° auf, schmilzt wasserfrei bei 187—188° (P.), 182—183° (D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Petroläther (P.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad α- und β-Isodihydrokryptopinchlorid (S. 476) (P.). Verhalten beim Erhitzen mit Benzoylchlorid: D. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine erst rotviolette, dann blaue Färbung, mit FRÖHDES Reagens eine erst violette, dann dunkelgrüne Färbung (D.). Die Lösung in Eisessig wird beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure weinrot (P.). — Die Salze sind leicht löslich. — $2C_{21}H_{25}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch (P.). — Pikrat. Amorph, chromgelb. Schwer löslich in siedendem Wasser (P.). — Oxalat. Nadeln (P.).

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

### Trioxy-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_5N$.

1. *7.8.3'-Trioxy-6'.7'-methylendioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]* $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-3'-oxy-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], Homochelidonin** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 496)*. Verhalten beim Oxydieren mit Mercuriacetat: GADAMER, *Ar.* **257**, 299.

**O-Acetyl-homochelidonin** $C_{23}H_{25}O_6N = NC_{21}H_{22}O_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Liefert beim Oxydieren mit Mercuriacetat Dihydrochelerythrin (S. 498) (GADAMER, *Ar.* **258** [1920], 161).

2. *4.7.8-Trioxy-5'.6'-methylendioxy-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]* $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**4-Oxy-7.8-dimethoxy-5'.6'-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$).

a) *Höherschmelzende Form.* „Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A" $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Entsteht neben Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B (S. 511) beim Erwärmen von Anhydromethylberberin (S. 486) mit Salzsäure auf 100° oder beim Kochen von Isoanhydromethylberberin (S. 489) mit verd. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **113**, 752, 758). — Krystalle (aus Methanol). F: 210—212°. Schwer löslich in siedendem Benzol, Aceton, Äther und Petroläther, sehr schwer in siedendem Methanol; ist in Äther und Methanol schwerer löslich als Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B; ist leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Phosphoroxychlorid Isoanhydromethylberberin (S. 489). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 100° entstehen die Acetylderivate von Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A und Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B. — Die Lösung in Eisessig wird beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure orange. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Salzsäure.

**Acetylderivat** $C_{23}H_{25}O_6N = NC_{21}H_{22}O_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Acetylderivat von Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B beim Erwärmen von Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A oder B mit Acetylchlorid auf 100° (PERKIN, *Soc.* **113**, 754). — Prismen (aus Methanol). F: 166—167°. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A. — $C_{23}H_{25}O_6N + HCl$. Tafeln (aus Methanol). F: ca. 253° bis 255° (Zers.). Löslich in viel siedendem Wasser, schwer löslich in siedender verdünnter Salzsäure.

b) ***Niedrigerschmelzende Form***, „Oxyisoanhydrodihydromethylberberin B" $C_{21}H_{23}O_5N$, s. obenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* s. S. 510 bei Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A. — Prismen (aus Methanol). F: 168—170° (PERKIN, *Soc.* **113**, 754). Ist viel leichter löslich als Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A; ist leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure, Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid die gleichen Verbindungen wie Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A.

**Acetylderivat** $C_{23}H_{25}O_6N = NC_{21}H_{22}O_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. beim Acetylderivat von Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A. — Krystallkrusten (aus Methanol). F: 213—215° (PERKIN, *Soc.* **113**, 755). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A und B, beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Oxyisoanhydrodihydromethylberberin A. — $C_{23}H_{25}O_6N + HCl$. Tafeln (aus Methanol). Wird oberhalb 220° dunkel, zersetzt sich bei 230°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. ***4.5'.6'-Trioxy-7.8-methylendioxy-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]*** $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

**4-Oxy-5'.6'-dimethoxy-7.8-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$).

a) ***Krystallinische, bei 177—180° schmelzende Form***, „Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A" $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Die Salze entstehen neben den entsprechenden Salzen des Oxyisoanhydrodihydrokryptopins B (s. u.) beim Erwärmen von Anhydrokryptopin (S. 485) mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 994, 1007). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem Oxyisoanhydrodihydrokryptopin B (s. u.) mit Methanol (P., *Soc.* **109**, 1001). — Prismen (aus Äther). F: 177° bis 180° (P., *Soc.* **113**, 752 Anm.). Leicht löslich in siedendem Methanol und Aceton, löslich in Eisessig; leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (P., *Soc.* **109**, 997; **113**, 752 Anm.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Aceton Diketotetrahydroanhydrokryptopin (S. 540) (P., *Soc.* **109**, 998). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit in Wasser Dioxyisoanhydrodihydrokryptopin (S. 319) (P., *Soc.* **109**, 995). Beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad entsteht Isoanhydrokryptopin (S. 490) (P., *Soc.* **109**, 1002). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad entsteht das Hydrochlorid des Oxyisoanhydrodihydrokryptopins B (P., *Soc.* **109**, 1001). — Die Lösung in Eisessig gibt beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die bald in Rot übergeht (P., *Soc.* **109**, 997). — Salze: P., *Soc.* **109**, 995, 1007. — $C_{21}H_{23}O_5N + HCl$. Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: ca. 227° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Methanol, sehr schwer in kaltem Wasser; löslich in verd. Salzsäure. — $C_{21}H_{23}O_5N + HI$. Prismen (aus Methanol). Wird bei 190° rot und zersetzt sich bei 205°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Methanol. — $C_{21}H_{23}O_5N + H_2SO_4$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: ca. 174° (Zers.). — $2C_{21}H_{23}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliches Pulver (aus Wasser). Wird bei 200° dunkel und zersetzt sich bei ca. 210°.

**Benzoylderivat** $C_{28}H_{27}O_6N = NC_{21}H_{22}O_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 997). — Amorph. Leicht löslich in heißem Methanol. — $C_{28}H_{27}O_6N + HCl$. Krystalle. F: ca. 235° (Zers.). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**Hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_6N = C_{20}H_{20}O_5N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A und Dimethylsulfat in warmem Benzol (PERKIN, *Soc.* **109**, 998). — Jodid $C_{22}H_{26}O_5N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). Wird bei 180° dunkel; F: 200—202° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Methanol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_5N\cdot SO_4CH_3$. Tafeln (aus Wasser). Wird bei 170° gelb; F: 190—192° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Methanol. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht β-Isomethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 820). Die Lösung in Eisessig wird beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure grünbraun.

b) ***Amorphe Form***, „Oxyisoanhydrodihydrokryptopin B" $C_{21}H_{23}O_5N$, s. obenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* s. o. bei Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A. Entsteht ferner aus dem Hydrochlorid des Oxyisoanhydrodihydrokryptopins A beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 1001). — Amorph. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht salzsaures Isoanhydrokryptopin.

— $C_{21}H_{23}O_5N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 175—177° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit Methanol entsteht salzsaures Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A. — $C_{21}H_{23}O_5N + H_2SO_4$ (bei 100°). Prismen (aus Wasser), die beim Trocknen bei 100° zerfallen (P., *Soc.* **109**, 1007). Zersetzt sich bei ca. 178—180°.

# 3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

## 1. Trioxy-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_5N$.

1. ***1-Oxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel I (R = H).

I. II.

**2-Methyl-1-oxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin,** Oxyanhydrokryptopin $C_{21}H_{21}O_5N$, Formel I ($R = CH_3$). Vgl. 7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin-hydroxymethylat, S. 498.

**2-Methyl-1-methoxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{22}H_{23}O_5N$, Formel II.

a) Höherschmelzende Form, „Methoxyanhydrokryptopin A" $C_{22}H_{23}O_5N$. *B.* Entsteht neben Methoxyanhydrokryptopin B (s. u.) bei 1-stdg. Kochen von Anhydrokryptopin mit Methanol unter Luftzutritt (PERKIN, *Soc.* **109**, 990). Entsteht beim Kochen von Oxyanhydrokryptopin (S. 498) mit Methanol (P.). — Fast farblose Prismen (aus Methanol). Färbt sich oberhalb 160° dunkel; F: ca. 186—188° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Essigester, löslich in Alkohol, schwer löslich in Methanol. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit konz. Natronlauge Oxyanhydrokryptopin. Verhalten gegen Nitromethan und gegen 2.4.6-Trinitro-toluol: P. — Die Lösung in Eisessig ist tiefgelb, wird beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure hellgelb und zeigt dann schwach grüne Fluorescenz. — Die Lösungen färben die Haut gelb.

b) Niedrigerschmelzende Form, „Methoxyanhydrokryptopin B" $C_{22}H_{23}O_5N$. *B.* s. o. bei Methoxyanhydrokryptopin A. — Gelbbraune Prismen (aus Methanol). F: 160—162° (PERKIN, *Soc.* **109**, 991). — Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit konz. Natronlauge Oxyanhydrokryptopin.

**2-Methyl-1-äthoxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin,** „Äthoxyanhydrokryptopin A" $C_{23}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht beim Kochen von Anhydrokryptopin mit Alkohol unter Luftzutritt neben einer nicht näher beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 125° bis 130°, die vielleicht als Äthoxyanhydrokryptopin B anzusehen ist (PERKIN, *Soc.* **109**, 991). — Bräunliche Krusten (aus Alkohol). F: ca. 152° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Oxyanhydrokryptopin. — Die Lösung in Eisessig ist gelb und fluoresciert auf Zusatz von konz. Schwefelsäure grünlich.

2. ***1.7.8-Trioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-äthyl-phenyl]-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel III.

III. IV.

**1-Oxy-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-(α.β-dibrom-äthyl)-phenyl]-isochinolin** $C_{20}H_{17}O_5NBr_2$, Formel IV, bezw. desmotrope Oxoform. Diese Formel wurde früher dem „Isooxyberberin-dibromid" (vgl. S. 537) zuerteilt.

3. *9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin* $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel I.

Die dieser Pseudobase entsprechende Ammoniumbase (vgl. „Leitsätze" § 48) liegt (als Anhydrid) vielleicht in folgender Verbindung vor.

I. II. (?)

**Anhydro-[11.12-dioxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd(?)** („Berberrubinol") $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel II. *B.* Man kocht Berberrubinon-nitrat (S. 538) mit Natriumdisulfit und verd. Schwefelsäure und zersetzt das entstandene (anscheinend nicht einheitliche) Berberrubinol-sulfat mit Natriumdicarbonat (Frerichs, Stoepel, *Ar.* **251**, 325, 333). — Amorphes, dunkelrotes Pulver mit $3H_2O$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Bildet mit Säuren gelbe, nicht krystallisierende Salze.

**11-Oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{19}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. — Salze (Berberrubinsalze): Frerichs, *Ar.* **248**, 282. — $C_{19}H_{16}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Saures Chlorid. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Bei der Einw. von Wasser entsteht das vorangehende Chlorid. — $C_{19}H_{16}O_4N\cdot HSO_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydro-[11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd], Berberrubin $C_{19}H_{15}O_4N$. Zur Konstitution vgl. Späth, Burger, *B.* **59** [1926], 1488. — *B.* Beim Erhitzen von Berberiniumchlorid mit Harnstoff auf 200° (Frerichs, *Ar.* **248**, 280) oder besser beim Erhitzen von Berberiniumchlorid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190° (F., Stoepel, *Ar.* **251**, 321). — Dunkelrote Blättchen und Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: ca. 285° (F.). Wird bei 100° wasserfrei und färbt sich hierbei fast schwarz; die wasserfreie Verbindung ist außerordentlich hygroskopisch (F.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (F.). — Beim kurzen Kochen mit verd. Salpetersäure erhält man Berberrubinon-nitrat (S. 538) und Berberrubinsäure (S. 546); bei längerer Einw. entstehen außerdem beträchtliche Mengen Oxalsäure (F., St.). Gibt beim Reduzieren mit Zink in heißer verdünnter Schwefelsäure + Essigsäure Tetrahydroberberrubin (S. 473) (F.). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung erhält man Chlorberberrubin (S. 515) und 2-Chlor-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 525); bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung entstehen Bromberberrubin (S. 516) und 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 525) (F., St., *Ar.* **251**, 334). Verhalten gegen Schwefelammonium: F. Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad Berberiniumjodid (F.); analog verlaufen die Reaktionen mit Äthyljodid, Bromessigsäureäthylester und α-Brom-propionsäureäthylester (F., St.). Verhalten beim Acetylieren mit Acetanhydrid: F. — In konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe löslich (F.). Löst sich in konz. Salpetersäure mit violetter Farbe, die beim Versetzen mit Wasser in Gelbrot übergeht (F.). Farbreaktionen mit Alkaloidreagenzien: F.

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Berberinol bezw. 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, Berberiniumhydroxyd bezw. 6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Berberinal** $C_{20}H_{19}O_5N$, Formel III bezw. IV bezw. V, gewöhnlich **Berberin** genannt *(S. 496)*.

III. IV. V.

*V.* Über den Gehalt der verschiedenen Organe von Hydrastis canadensis an Berberin vgl. Senft, *C.* **1917** I, 598; Wasicky, Joachimowitz, *Ar.* **255**, 497. — *B.* Durch Oxydation von d-Canadin mit Mercuriacetat in Essigsäure bei Zimmertemperatur (Gadamer, *Ar.* **253**, 278). Berberiniumjodid entsteht beim Erwärmen von Berberrubin (s. o.) mit

überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, *Ar.* **248**, 284). — Zur Gewinnung aus Hydrastis canadensis vgl. E. SCHMIDT, *C.* **1919** III, 638.

Berberiniumchlorid liefert beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190° (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 321) oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 200° (FR., *Ar.* **248**, 280) Berberrubin (S. 513). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung entsteht 2-Chlor-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (FR., ST., *Ar.* **251**, 327, 336). Beim Behandeln von Berberiniumsulfat mit Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 9-Nitromethyl-desoxyberberin (S. 492) (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 958, 968). — Einw. auf Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 313.

Beim Schütteln von Berberin mit Wasserstoffperoxyd und rauchender Salzsäure tritt eine violettrote Färbung auf (ANONYMUS, *Süddeutsche Apoth. Ztg.* **53** [1913], 681); die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion liegt bei 1:1000 (RICHTER, *Ar.* **252**, 194). Berberin gibt mit Perhydrolschwefelsäure eine dunkelkirschrote Färbung, die allmählich in Braunrot übergeht (SCHAER, *Ar.* **248**, 461). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Natriumperchlorat: DENIGÈS, *C.* **1917** II, 648; mit Hilfe von 3.5-Dinitro-benzoesäure oder 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 203. Mikrochemischer Nachweis von Berberin in Hydrastis canadensis als Nitrat: ESS, *C.* **1918** II, 226; als Pikrolonat (Empfindlichkeitsgrenze 1:30000): MAYRHOFER, *C.* **1914** II, 736. — Quantitative Bestimmung als Pikrolonat: RICHTER, *Ar.* **252**, 198. Quantitative Bestimmung von Berberin neben Hydrastin mit Hilfe von Kaliumquecksilberjodid- oder Kaliumjodid-Lösung: WASICKY, JOACHIMOWITZ, *Ar.* **255**, 505; mit Hilfe von Kaliumwismutjodid: DÁVID, *C.* **1915** I, 276.

$C_{20}H_{18}O_4N\cdot Cl + 4H_2O$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416. — $C_{20}H_{18}O_4N\cdot HSO_4$. Optisches Verhalten der Krystalle: BO. — Pikrat $C_{20}H_{18}O_4N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 239—240° (PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2485). — Verbindung mit schwefliger Säure und Benzaldehyd $C_{20}H_{18}O_4N\cdot HSO_3 + C_6H_5\cdot CHO$. Gelbe Nadeln. Wird bei 180° braun (MAYER, *G.* **40** II, 409). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrolonat $C_{20}H_{18}O_4N\cdot C_{10}H_7O_5N_4$. Gelbes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und verpufft bei weiterem Erhitzen (RICHTER, *Ar.* **252**, 199). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

**9.11.12-Trimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Berberinol-methyläther, 9-Methoxy-desoxyberberin** $C_{21}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Berberin und Methanol bei Zimmertemperatur (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 967). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 152°. Die Lösung in Essigester fluoresciert blau. — Wird beim Erwärmen mit Wasser wieder in Berberin und Methanol gespalten. Beim Erwärmen mit Essigester oder beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht Oxyberberin. Gibt beim Behandeln mit Nitromethan in Methanol 9-Nitromethyl-desoxyberberin.

**9-Oxy-12-methoxy-11-äthoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Homoberberin,** Berberrubinäthyläther $C_{21}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. — *B.* Beim Erwärmen von Berberrubin (S. 513) mit überschüssigem Äthyljodid auf dem Wasserbad entsteht das Jodid (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 328). — Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure + Essigsäure bei Gegenwart von etwas Platin auf dem Wasserbad Tetrahydrohomoberberin (S. 474). Beim Erhitzen des Jodids mit Aceton und alkoh. Kalilauge entsteht Homoberberinaceton (S. 539). — $C_{21}H_{20}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Homoberberinaceton mit verd. Salzsäure (F., ST.). Krystalle. — $C_{21}H_{20}O_4N\cdot I$. Gelbe bis gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

**11.12-Dimethoxy-9-äthoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Berberinol-äthyläther, 9-Äthoxy-desoxyberberin,** „Berberinäthyläther" $C_{22}H_{23}O_5N$, Formel I *(S. 502)*. Goldgelbe Prismen. Färbt sich bei 125° dunkel, F: 136° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 968). — Liefert mit Aceton in absol. Alkohol Anhydroberberinaceton.

I. II.

**11.12-Dimethoxy-9-isoamyloxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Berberinol-isoamyläther, 9-Isoamyloxy-desoxyberberin** $C_{25}H_{29}O_5N$, **Formel II.** *B.*

Aus Berberin und Isoamylalkohol (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 111, 968). — Goldgelbe Nadeln. F: 157°. Die Lösung in Essigester fluoresciert blau.

**12-Methoxy-2.3-methylendioxy-11-carboxymethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbinium-hydroxyd,** Berberrubinessigsäure $C_{21}H_{19}O_7N$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{21}H_{18}O_6N\cdot Cl$. *B.* Aus Berberrubinessigsäure-anhydrid und verd. Salzsäure (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 331). Hellgelbe Krystalle mit 2 $H_2O$ (aus Wasser).

Anhydrid, Berberrubinessigsäure-anhydrid $C_{21}H_{17}O_6N$ (bei 115°). *B.* Beim Erwärmen von Berberrubinessigsäureäthylester-bromid mit Silberoxyd und Wasser (F., ST., *Ar.* 251, 330). — Krystalle mit 5 $H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**12-Methoxy-2.3-methylendioxy-11-carbäthoxymethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{23}H_{23}O_7N$, s. nebenstehende Formel. — Bromid, Berberrubinessigsäureäthylester-bromid $C_{23}H_{22}O_6N\cdot Br$. *B.* Aus Berberrubin und Bromessigester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 330). Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Wird durch feuchtes Silberoxyd in Berberrubinessigsäure-anhydrid übergeführt.

**12-Methoxy-2.3-methylendioxy-11-[α-carboxy-äthoxy]-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd,** Berberrubinpropionsäure $C_{22}H_{21}O_7N$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Aus Berberrubinpropionsäure-anhydrid und heißer verdünnter Salzsäure (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 331). Gelbe Nadeln.

Anhydrid, Berberrubinpropionsäure-anhydrid $C_{22}H_{19}O_6N$. *B.* Beim Kochen von Berberrubinpropionsäureäthylester-bromid mit Silberoxyd und Wasser (F., ST.). — Gelbe Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus Wasser).

**12-Methoxy-2.3-methylendioxy-11-[α-carbäthoxy-äthoxy]-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{24}H_{25}O_7N$, s. nebenstehende Formel. — Bromid, Berberrubinpropionsäureäthylester-bromid $C_{24}H_{24}O_6N\cdot Br$. *B.* Aus Berberrubin und α-Brompropionsäureäthylester in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 331). Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**14-Chlor-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{19}H_{16}O_5NCl$, s. nebenstehende Formel. — Chlorberberrubinchlorid $C_{19}H_{15}O_4ClN\cdot Cl + 3H_2O$. *B.* Aus Chlorberberrubin und heißer verdünnter Salzsäure (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 335). Orangegelbe Krystalle.

Anhydro-[14-chlor-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd], Chlorberberrubin $C_{19}H_{14}O_4NCl$. *B.* Aus Berberrubin und verd. Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 334). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Anilin). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in heißem Anilin. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure + Essigsäure in Gegenwart von etwas Platin auf dem Wasserbad Chlor-tetrahydroberberrubin (S. 475). Gibt bei weiterer Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad 2-Chlor-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 525). Beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad entsteht Chlorberberiniumjodid (s. u.).

**14-Chlor-9-oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, 14-Chlor-berberin** $C_{20}H_{18}O_5NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513). — Chlorberberiniumjodid $C_{20}H_{17}O_4ClN\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorberberrubin (s. o.) mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* 251, 337). Gelbe Krystalle (aus Wasser). Beim Erwärmen mit Aceton und alkoh. Kalilauge entsteht Chlorberberinaceton (S. 539).

**14-Brom-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{19}H_{16}O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. — Bromberberrubinchlorid $C_{19}H_{15}O_4BrN\cdot Cl + 3H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Bromberberrubin mit verd. Salzsäure (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 338). Gelbe Krystalle.

Anhydro-[14-brom-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd], Bromberberrubin $C_{19}H_{14}O_4NBr$. *B.* Aus Berberrubin und Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (F., ST.). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Anilin). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Platin Bromtetrahydroberberrubin (S. 475). Beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad entsteht Bromberberiniumjodid (s. u.).

**14-Brom-9-oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, 14-Brom-berberin** $C_{20}H_{18}O_5NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513). — Bromberberiniumjodid $C_{20}H_{17}O_4BrN\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Bromberberrubin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 339). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Liefert beim Erwärmen mit Aceton und alkoh. Kalilauge Bromberberinaceton (S. 539).

4. ***9.12.13-Trioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel I.

**9-Oxy-12.13-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Pseudoberberinol** bezw. **12.13-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, Pseudoberberiniumhydroxyd** bezw. **6.7-Methylendioxy-1-[4.5-dimethoxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Pseudoberberinal** $C_{20}H_{19}O_5N$, Formel II bezw. III bezw. IV, **Pseudoberberin.** *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Tetrahydropseudoberberin (S. 475) mit Jod und Kaliumacetat in Alkohol (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **125** [1924], 1690, 1698). — Beim Kochen des Chlorids mit 25%iger Kalilauge entstehen Oxypseudoberberin (S. 538) und Dihydropseudoberberin (s. unter Nachträge am Schluß des Bandes). — Chlorid $C_{20}H_{18}O_4N\cdot Cl$. Krystallisiert aus verd. Salzsäure mit $4^1/_2\ H_2O$; enthält nach dem Trocknen bei 120° noch $^1/_2\ H_2O$. Aus absol. Alkohol krystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet bildet es wasserfreie, blaßgelbe Nadeln, die sich bei 270° dunkel färben und bei 300° zersetzen. — Jodid $C_{20}H_{18}O_4N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 274° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{19}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 305°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

5. ***2.3.9-Trioxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel V.

**9-Oxy-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Epiberberinol** bezw. **2.3-Dimethoxy-11.12-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, Epiberberiniumhydroxyd** bezw. **6.7-Dimethoxy-1-[3.4-methylendioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Epiberberinal** $C_{20}H_{19}O_5N$, Formel VI

bezw. VII bezw. VIII, gewöhnlich **Epiberberin** genannt. *B.* Entsteht in Form seiner Salze beim Oxydieren von Tetrahydroanhydroepiberberin (S. 475) mit Jod in siedendem Alkohol oder von Tetrahydroanhydroepiberberin oder Dihydroanhydroepiberberin (S. 488) mit Mercuriacetat in Essigsäure auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **113**, 514). Beim Behandeln von 9-Methoxy-desoxyepiberberin (S. 517) mit verd. Salzsäure (P., *Soc.* **113**, 521). Die freie Base entsteht bei der Einw. von Natronlauge auf Epiberberiniumsulfat (P., *Soc.* **113**, 517).

VII. VIII.

— Ockergelber Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Die freie Base oxydiert sich in feuchtem Zustand schnell an der Luft zu Oxyepiberberin (S. 538). Das Sulfat liefert beim Kochen mit Natronlauge Oxyepiberberin und Dihydroanhydroepiberberin. Beim Erwärmen des Chlorids mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht 9-Methoxy-desoxyepiberberin (S. 517); analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat-Lösung. — Chlorid $C_{20}H_{18}O_4N\cdot Cl$. Orangefarbene Nadeln mit $4H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Bei 90° entweichen 3 Mol $H_2O$, bei 100—105° entweicht das vierte Mol $H_2O$. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in siedendem Methanol. — Sulfat. Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{18}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangeroter Niederschlag. —Pikrat. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 222° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; 1 g löst sich in ca. 1 l siedendem Alkohol.

**2.3.9-Trimethoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Epiberberinol-methyläther, 9-Methoxy-desoxyepiberberin** $C_{21}H_{21}O_5N$, Formel IX. *B.* Aus Epiberberiniumchlorid beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **113**, 520). — Goldgelbe Prismen. F: 150—152° (Zers.). — Wird beim Kochen mit Lösungsmitteln zu Oxyepiberberin oxydiert. Wird durch verd. Salzsäure in Epiberberiniumchlorid übergeführt. Gibt beim Kochen mit Aceton Anhydroepiberberinaceton.

IX. X.

**2.3-Dimethoxy-9-äthoxy-11.12-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Epiberberinol-äthyläther, 9-Äthoxy-desoxyepiberberin** $C_{22}H_{23}O_5N$, Formel X. *B.* Aus Epiberberiniumchlorid beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (PERKIN, *Soc.* **113**, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Ist beständiger als Epiberberinol-methyläther.

**2. 9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{19}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-berberin** $C_{21}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513). *B.* Die entsprechenden Salze entstehen aus 16-Methyl-desoxyberberin (S. 492) beim Oxydieren mit Jod in heißem Alkohol + Chloroform oder mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 90° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 239). Die freie Base entsteht beim Behandeln des Chlorids mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur (FR., FL., *A.* **409**, 242). — Gelb, amorph. Sintert bei 180° und zersetzt sich oberhalb 190°. Leicht löslich in warmem Methanol und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und Essigester; löslich in verd. Essigsäure und warmem Wasser mit gelber Farbe; die Lösung in Wasser reagiert alkalisch. — Das Chlorid liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode 16-Methyl-tetrahydroberberin (S. 477) und Pseudo-16-methyl-tetrahydroberberin (S. 478). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumcyanid-Lösung 16-Methyl-berberinpseudocyanid (S. 545). Beim Behandeln des Jodids mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht 16-Methyl-9-benzyl-desoxyberberin (S. 508) (FR., FL., *A.* **409**, 227). — Salze: FR., FL., *A.* **409**, 239, 241. — Chlorid $C_{21}H_{20}O_4N\cdot Cl$. Gelbe Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht erst bei 130° im Vakuum. Zersetzt sich zwischen 190° und 200°. — Jodid $C_{21}H_{20}O_4N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 200° braun und zersetzt sich bei 244°.

**3. Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{19}O_5N$.**

1. ***9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Äthyl-berberin** $C_{22}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513) *(S. 502). B.* Man setzt 9-Äthyl-berberiniumjodid mit Silberchlorid in wäßrig-alkoholischer Suspension um und behandelt das entstandene 9-Äthyl-berberiniumchlorid mit starker Alkalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 244). — Amorphe, rotbraune Substanz. Zersetzt sich bei ca. 90°.

2. ***11.12.16-Trioxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**16-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Oxy-9-äthyl-desoxyberberin** $C_{22}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), ist desmotrop mit 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-äthyl-berbin, S. 535.

**4. 9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{22}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-propyl-berberin** $C_{24}H_{27}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513). *B.* Aus Methylpropylberberinalhydrat (S. 520) beim Kochen mit Methanol, Alkohol oder Isoamylalkohol, beim Kochen mit alkoh. Alkalilaugen oder bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 265). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 194°. — Jodid $C_{24}H_{26}O_4N\cdot I$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 214° nach vorheriger Dunkelfärbung. — Sulfat $C_{24}H_{26}O_4N\cdot HSO_4$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 229°.

**5. 11.12.16-Trioxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{23}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**16-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-isoamyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Oxy-9-isoamyl-desoxyberberin** $C_{25}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), ist desmotrop mit 11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-isoamyl-berbin, S. 535.

## 4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$.

**Trioxy-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_5N$.**

1. ***1-Oxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin*** $C_{18}H_{13}O_5N$, Formel I.

**1-Oxy-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin bezw. 7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolon-(1)** $C_{20}H_{17}O_5N$, Formel II bezw. III, **7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isocarbostyril, „Isooxyepiberberin"**. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.*

1926, 1772 Anm. — *B.* Beim Erhitzen von Oxyepiberberin (S. 538) mit verd. Salzsäure auf 150—160° (PERKIN, *Soc.* 113, 519). — Nadeln (aus Pyridin). Zersetzt sich zwischen 270° und 300°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig. — Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt und löst sich darin mit brauner Farbe. Wird durch Salpetersäure violett gefärbt und löst sich darin mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in Eisessig gibt bei nacheinanderfolgendem Versetzen mit konz. Schwefelsäure und wenig verdünnter Salpetersäure eine violette Färbung, die bei Zusatz von Wasser in Rot übergeht. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung eine grüne, mit methylalkoholischer Kalilauge eine braune Färbung. Mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge entsteht eine braunrote Färbung.

2. ***1.7.8-Trioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

CH:CH₂ — H₂C<O O> — N — OH — O·R — O·R

**1-Oxy-7.8-dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolin, 7.8-Dimethoxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-isocarbostyril** $C_{20}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Oxoform. Diese Formel wurde früher dem „Isooxyberberin" zuerteilt, s. „Methylnoroxyberberin", S. 536.

## 5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_5N$.

**9.11.12-Trioxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{24}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

H₂C<O O> — CH₂ — CH₂ — C — N — C(C₆H₅)·OH — HC — O·R — O·R

**9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-phenyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Phenyl-berberin** $C_{26}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Formen (vgl. Berberin, S. 513). *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von Oxyberberin mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und Umsetzen des entstandenen Bromids mit Silberchlorid in verd. Salzsäure (GADAMER, *Ar.* 248, 688). Das Jodid entsteht in geringer Menge neben Isophenylberberinjodid (S. 507) beim Kochen von 9-Phenyl-dihydroberberin (S. 506) mit Jod und Alkohol (G., *Ar.* 248, 693). — Wird durch Zink und verd. Schwefelsäure zu 9-Phenyl-tetrahydroberberin (S. 502) reduziert. — Chlorid $C_{26}H_{22}O_4N\cdot Cl$. Braungelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 255° bis 257° (Zers.). — Sulfat $C_{26}H_{22}O_4N\cdot HSO_4$. Gelbe Krystalle. Sintert bei 270°, ist bei 278° noch nicht geschmolzen. — Nitrat $C_{26}H_{22}O_4N\cdot NO_3$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 225° und 270°. — Chloroaurat $C_{26}H_{22}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Bräunliche Nadeln. F: 215—216° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Isophenylberberinsalze s. S. 507.

# D. Tetraoxy-Verbindungen.

## 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_6N$.

1. **1.4.5'.6'-Tetraoxy-7.8-methylendioxy-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{18}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

R — R·O — R·O — CH — N — CH·OH — CH — C — OH — CH₃ — O — O — CH₂

**1.4-Dioxy-5'.6'-dimethoxy-7.8-methylendioxy-2.3'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin], „Dioxyisoanhydrodihydrokryptopin"** $C_{21}H_{23}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A (S. 511) mit Natriumnitrit und Wasser auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* 109, 995). — Krusten (aus Äther). Leicht löslich in Methanol und Benzol, leicht in Eisessig mit gelber Farbe; sehr schwer löslich in Petroläther, löslich in verd. Salzsäure mit orangegelber Farbe. — $2C_{21}H_{23}O_6N + 2HCl + PtCl_4$. Chromgelber Niederschlag.

**2. 9.11.12.16-Tetraoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin** $C_{21}H_{23}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

**9.16-Dioxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin, „9.16-Dioxy-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin" oder 6.7-Methylendioxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-α-methyl-2-propionyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{23}H_{27}O_6N$, Formel I oder II, „Methyläthylberberinalhydrat". *B.* Aus 16-Methyl-

I. II.

9-äthyl-desoxyberberin (S. 494) bei der Oxydation mit Natriumdichromat in starker Essigsäure bei 80—85° (FREUND, COMMESSMANN, *A.* 397, 68; FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 254; vgl. FR., FL., *A.* **409**, 188, 203, 222). Bei der Oxydation von 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 481) oder Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (S. 481) mit Natriumdichromat in starker Essigsäure bei 80° (FR., C.). — Krystalle (aus Äther). F: 130° (Zers.) (FR., C.; FR., FL.). Sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (FR., FL.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Blei-Kathode 16-Methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin und Pseudo-16-methyl-9-äthyl-tetrahydroberberin (FR., FL.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder Acetanhydrid oder beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt erhält man 16-Methyl-9-äthyliden-dihydroberberin (S. 499) (FR., FL.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht 16-Methyl-9-äthyliden-dihydroberberin; zuweilen erhält man statt dessen jedoch 8.16-Dimethyl-9-äthyliden-dihydroberberiniumjodid (S. 499) (FR., FL.). Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf das Chlorid in Essigsäure entsteht Methyläthylberberinalhydratpseudocyanid (S. 547) (FR., FL.). — Die Salze sind gelb (FR., C.) und lösen sich in Wasser mit gelbroter Farbe (FR., FL.). — Chlorid $C_{23}H_{26}O_5N\cdot Cl+2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 110°, verändert sich bei 150°, schmilzt bei 225° (FR., C.; FR., FL.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (FR., FL.). — Jodid $C_{23}H_{26}O_5N\cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 221° (nach vorheriger Zersetzung) (FR., FL.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser.

**16-Oxy-9.11.12-trimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin** $C_{24}H_{29}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyläthylberberinalhydrat und Methanol bei Zimmertemperatur (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 257). — Gelbliche Nadeln. F: 115°. Schwer löslich in Methanol, leicht in Chloroform. — Beim Behandeln mit Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht das Chlorid des Methyläthylberberinalhydrats.

## 3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{22}H_{25}O_6N$.

1. *9.11.12.16-Tetraoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-berbin* $C_{22}H_{25}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

**9.16-Dioxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propylberbin, „9.16-Dioxy-16-methyl-9-propyl-tetrahydroberberin" oder 6.7-Methylendioxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-α-methyl-2-butyryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{24}H_{29}O_6N$, Formel III oder IV, „Methylpropylberberinalhydrat". *B.* Man oxydiert 16-Methyl-

III. IV.

9-propyl-desoxyberberin (S. 495) mit Natriumdichromat und Essigsäure bei 90°, führt das entstandene Methylpropylberberinalhydrat zwecks Isolierung mit Kaliumcyanid in Methylpropylberberinalhydratpseudocyanid (S. 547) über und spaltet dieses durch Kochen mit

verd. Schwefelsäure unter Durchleiten von Luft (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 263, 264). — Kryställchen (aus Äther). F: 121—123° (Zers.). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Methanol, Alkohol, Isoamylalkohol oder alkoh. Alkalilaugen 16-Methyl-9-propyl-berberin (S. 518). — Jodid $C_{24}H_{28}O_5N \cdot I$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 208° nach vorheriger Dunkelfärbung. — Nitrat $C_{24}H_{28}O_5N \cdot NO_3$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 214°. Schwer löslich in Wasser.

2. ***9.11.12.16 - Tetraoxy - 2.3 - methylendioxy - 16 - methyl - 9 - isopropyl - berbin*** $C_{22}H_{25}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

**9.16-Dioxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-isopropyl-berbin, „9.16-Dioxy-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin“ oder 6.7-Methylendioxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-α-methyl-2-isobutyryl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{24}H_{29}O_6N$, Formel I oder II, „Methylisopropylberberinalhydrat“. *B.* Beim Oxydieren von 16-Methyl-9-isopropyl-desoxyberberin (S. 495), 16-Methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin (S. 482) oder Pseudo-16-methyl-9-isopropyl-tetrahydroberberin

I. II.

(S. 482) mit Natriumdichromat in Essigsäure bei 80—90° (FREUND, LACHMANN, *A.* **397**, 83; vgl. FR., FLEISCHER, *A.* **409**, 207 Anm. 2, 222). — Hellbräunliche Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 129° (FR., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester; löslich in Salzsäure mit gelber Farbe (FR., L.). — Chlorid $C_{24}H_{28}O_5N \cdot Cl + H_2O$. Graue Säulen (aus Wasser). Verfärbt sich bei 185°, zersetzt sich bei ca. 205° (FR., L.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. — Jodid. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 238° (FR., L.). Schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

## 2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_6N$.

**9.11.12.16-Tetraoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin** $C_{18}H_{15}O_6N$, Formel III.

III. IV.

**16-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, 16-Oxy-berberiniumhydroxyd** $C_{20}H_{19}O_6N$, Formel IV.

Anhydrid, Neooxyberberin $C_{20}H_{17}O_5N$. *B.* Beim Kochen von Neooxyberberin-aceton (S. 540) mit verd. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 1695). — Goldbraune Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol) oder gelbbraune Tafeln mit $1CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 275° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser; unlöslich in Natronlauge. — Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung in Chloroform erhält man Hemipinsäure-äthylester-(1) und 6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 525). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetrahydroberberin (S. 474). Beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht 16-Methoxy-berberiniumjodid (S. 522). — Chlorid $C_{20}H_{18}O_5N \cdot Cl + C_{20}H_{17}O_5N + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 227° (korr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Jodid $C_{20}H_{18}O_5N \cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser.

**11.12.16-Trimethoxy-2.3-methylendioxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd, 16-Methoxy-berberiniumhydroxyd** $C_{21}H_{21}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Neooxyberberin (S. 521) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PYMAN, *Soc.* **99**, 1696). — Chlorid $C_{21}H_{20}O_5N\cdot Cl+3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 117° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt beim Versetzen mit Natronlauge einen gelben, amorphen Niederschlag, der leicht löslich in Äther ist. — Jodid $C_{21}H_{20}O_5N\cdot I$. Goldbraune Tafeln (aus Wasser). F: 256° (korr.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser.

# E. Pentaoxy-Verbindungen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[3.4.α-trioxy-2-oxymethyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{19}O_7N$, s. untenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-2-oxymethyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[α-Oxy-3.4-dimethoxy-2-oxymethyl-benzyl]-hydrokotarnin, Tetrahydronarkotin** $C_{22}H_{27}O_7N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Narkotin in 30%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode (FINZI, FREUND, *B.* **45**, 2328). — Säulen (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure Pseudomekoninsäure (Ergw. Bd. X, S. 252) und Kotarnin. — $C_{22}H_{27}O_7N+HCl$. Weiß, amorph. Zersetzt sich bei 160—165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Physiologische Wirkung: HEINZ, *B.* **45**, 2329 Anm. 1. — Chloroplatinat. Gelb, amorph. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**O.O-Dibenzoyl-tetrahydronarkotin** $C_{36}H_{35}O_9N = CH_3\cdot NC_{18}H_{12}O_3(O\cdot CH_3)_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydronarkotin mit Benzoesäureanhydrid auf 105° (FINZI, FREUND, *B.* **45**, 2332). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{36}H_{35}O_9N+2HCl+PtCl_4$. Krystallinisch.

**Tetrahydronarkotin-hydroxymethylat** $C_{23}H_{31}O_8N = (HO)(CH_3)_2NC_{18}H_{12}O_3(OH)_2(O\cdot CH_3)_3$. — Jodid $C_{23}H_{30}O_7N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Tetrahydronarkotin mit Methyljodid (FINZI, FREUND, *B.* **45**, 2329). Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Alkohol und Kochen der entstandenen Ammoniumbase mit Kalilauge erhält man Pseudomekoninsäure und Dimethyl-[3-methoxy-4.5-methylendioxy-2-methyl-β-phenäthyl]-amin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 775).

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$.

1. **3-Oxo-1.2.4-dioxazolidin, 1.2.4-Dioxazolidon-(3)** $C_2H_3O_3N$ = $H_2C$—NH / O·O·CO.

**5.5-Dichlor-3-imino-1.2.4-dithiazolidin bezw. 5.5-Dichlor-3-amino-1.2.4-dithiazol, „Rhodandihydrochlorid"** $C_2H_2N_2Cl_2S_2$ = $Cl_2C$—NH / S·S·C:NH bezw. $Cl_2C$—N / S·S·C·$NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Rhodan in Schwefelkohlenstoff, Äther oder Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 308, 316). — Krystallinisch. Färbt sich oberhalb 100° erst gelb, dann braun, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. — An trockner Luft unbegrenzt haltbar. Liefert

beim Behandeln mit Wasser 5-Oxo-3-imino-1.2.4-dithiazolidin (Rhodanhydrat) (S. 527). Gibt mit stark schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung eine reichliche Abscheidung von freiem Jod. Liefert mit Anilin in Benzol das Hydrochlorid des Phenylthiurets (S. 527) (S., *A.* **419**, 317).

**2. 2.4.7-Trimethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)**[1] $C_7H_{13}O_3N$ = $O{<}{CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH \atop CH(CH_3){-}O{-}CH\cdot CH_3}$.

**2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_7H_4O_3NCl_9$ = $O{<}{CH(CCl_3)\cdot CO\cdot NH \atop CH(CCl_3){-}O{-}CH\cdot CCl_3}$. Diese Konstitution wird von Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 933, 935 der im *Hptw. Bd. II, S. 89* als $C_7H_5O_3NCl_8$ oder $C_7H_4O_3NCl_9$ beschriebenen Verbindung zuerteilt. — *B.* Entsteht aus Chloralhydrat bei Einw. von Kaliumcyanid in Benzol, beim Aufbewahren mit Kaliumcyanid in Wasser sowie aus Chloralhydrat und Chloralcyanhydrin in wäßr. Lösung bei Zusatz von Natronlauge (C., McC., R., *Soc.* **105**, 938). — Krystalle (aus Benzol). F: 123° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Pyridin und Toluol, leicht in Alkohol, Methanol und Isoamylalkohol, sehr leicht in Eisessig und Aceton; zersetzt sich leicht beim Kochen der Lösungen. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation im Vakuum erhält man Ammoniak, Chloral und Chloralid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 656). Liefert bei kurzem Kochen mit Salzsäure-Eisessig Chloralid. Bei Einw. von Chlorameisensäureester auf die Lösung in Pyridin + Toluol erhält man 2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 524).

**5-Acetyl-2.4.7-tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_9H_6O_4NCl_9$ = $O{<}{CH(CCl_3)\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot CH_3 \atop CH(CCl_3){-}O{-}CH\cdot CCl_3}$. *B.* Aus 2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) und Acetylchlorid in Pyridin + Toluol in der Kälte (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 940). — Nadeln (aus Methanol). F: 161°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform.

**5-Benzoyl-2.4.7-tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_{14}H_8O_4NCl_9$ = $O{<}{CH(CCl_3)\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop CH(CCl_3){-}O{-}CH\cdot CCl_3}$. *B.* Aus 2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) und Benzoylchlorid in Pyridin + Toluol (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 940). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Petroläther, leicht in Benzol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{14}H_7O_4NCl_8$ (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure erhält man N-[β.β.β-Trichlor-α-(β.β.β-trichlor-α-oxy-äthoxy)-propionyl]-benzamid(?) (s. u.).

N-[β.β.β-Trichlor-α-(β.β.β-trichlor-α-oxy-äthoxy)-propionyl]-benzamid (?) $C_{12}H_9O_4NCl_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzoyl-2.4.7-tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 942). — Wurde nicht rein erhalten. Krystallpulver (aus Benzol). F: 166°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Pyridin. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3-Dichlor-2.4-oxido-2-trichlormethyl-pyrrolidon-(5) (S. 265).

Acetat $C_{14}H_{11}O_5NCl_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid in Pyridin + Toluol in der Kälte (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol.

Benzoat $C_{19}H_{13}O_5NCl_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Behandeln der zweitvorhergehenden Verbindung mit Benzoylchlorid in Aceton + Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 943). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°.

Verbindung $C_{14}H_7O_4NCl_8$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzoyl-2.4.7-tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (Crowther, McCombie, Reade, *Soc.* **105**, 941). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° bis 125°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgrün. Ist gegen Brom und Kaliumpermanganat beständig. Liefert bei Einw. von Salzsäure und Eisessig die Verbindung $C_{12}H_8O_4NCl_5$ oder $C_{12}H_{10}O_5NCl_5$ (S. 524).

---

[1]) Zur Bedeutung von Oxa- und Aza- vgl. Stelzner, Literaturregister der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

Verbindung $C_{12}H_8O_4NCl_5$ oder $C_{12}H_{10}O_5NCl_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_7O_4NCl_8$ (S. 523) bei Einw. von Salzsäure und Eisessig (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 942). — F: 112—113°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Petroläther; wenig beständig.

**2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester** $C_{10}H_8O_5NCl_9 = O\!\left\langle\begin{matrix}CH(CCl_3)\cdot CO\cdot N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH(CCl_3)-O-CH\cdot CCl_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2.4.7-Tris-trichlormethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) (S. 523) in Pyridin + Toluol und Chlorameisensäure-äthylester bei längerem Aufbewahren in der Kälte (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 939). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methanol, leicht in Benzol und Petroläther, sehr leicht in Chloroform und Äther.

**7-Trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_7H_4O_3NCl_3Br_6 = O\!\left\langle\begin{matrix}CH(CCl_3)\cdot CO\cdot NH\\ CH(CBr_3)-O-CH\cdot CBr_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Chloralcyanhydrin (Ergw. Bd. III/IV, S. 111) und Bromalhydrat in konz. Lösung bei langsamem Zusatz von konz. Kalilauge (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 944). — F: 132°. Zersetzt sich in heißer Lösung; unlöslich in Wasser, löslich in Toluol, leicht löslich in Pyridin. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure und Eisessig Trichlormilchsäure-[$\beta.\beta.\beta$-tribrom-äthyliden]-ätherester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 656).

**5-Acetyl-7-trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_9H_6O_4NCl_3Br_6 = O\!\left\langle\begin{matrix}CH(CCl_3)\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\\ CH(CBr_3)-O-CH\cdot CBr_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 7-Trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) und Acetylchlorid in Pyridin + Toluol (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 945). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform.

**5-Benzoyl-7-trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6)** $C_{14}H_8O_4NCl_3Br_6 = O\!\left\langle\begin{matrix}CH(CCl_3)\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH(CBr_3)-O-CH\cdot CBr_3\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 7-Trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) in Pyridin + Toluol (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 945). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Äther und Aceton, ziemlich leicht in Essigester. — Liefert mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_{14}H_7O_4NCl_2Br_6$ (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure und anschließendem Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung erhält man 3.3-Dichlor-2.4-oxido-2-tribrommethyl-pyrrolidon-(5) (S. 265).

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$.

**Derivat einer Oxo-Verbindung** $C_7H_{11}O_3N$, Formel I oder II.

$$\text{I.}\quad O\!\left\langle\begin{matrix}CH-CO-NH\\ CH_2\qquad\quad\\ C(CH_3)\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right. \qquad\qquad \text{II.}\quad O\!\left\langle\begin{matrix}CH-CO-NH\\ CH_2\qquad\\ CH(CH_3)\cdot O\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}\right.$$

**Verbindung** $C_{14}H_7O_4NCl_2Br_6$, Formel III oder IV. *B.* Aus 5-Benzoyl-7-trichlormethyl-2.4-bis-tribrommethyl-1.3-dioxa-5-aza-cycloheptanon-(6) und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (CROWTHER, MCCOMBIE, READE, *Soc.* **105**, 946). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in Alkohol.

$$\text{III.}\quad O\!\left\langle\begin{matrix}CH-CO-N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CCl_2\qquad\qquad\\ C(CBr_3)\cdot O\cdot CH\cdot CBr_3\end{matrix}\right. \qquad\qquad \text{IV.}\quad O\!\left\langle\begin{matrix}CH-CO-N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CCl_2\qquad\\ CH(CBr_3)\cdot O\cdot C\cdot CBr_3\end{matrix}\right. \quad (?)$$

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**1. 5-Oxo-3-α-furyl-isoxazolin, 3-α-Furyl-isoxazolon-(5)** $C_7H_5O_3N = \begin{matrix}H_2C-C-C\cdot O\cdot CH\\ OC\cdot O\cdot N\quad HC-CH\end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Furfuroylessigsäure-äthylester in verd. Alkohol mit Hydroxylamin-hydrochlorid, macht mit Kalilauge stark alkalisch,

erwärmt auf dem Wasserbad, kühlt und säuert mit Salzsäure an (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 409). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—149° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, heißem Benzol und kaltem Aceton, schwer löslich in heißem Ligroin, unlöslich in Äther.

2. **3-Acetyl-5-α-furyl-$\Delta^2$-isoxazolin** $C_9H_9O_3N$ =

HC——CH H₂C——C·CO·CH₃ / HC·O·C——HC·O·N

*B.* Beim Kochen von Furfurylidendiacetylmonoxim mit mindestens der 50-fachen Menge Wasser (DIELS, ROEHLING, *B.* **51**, 835). Aus β-[3-Acetyl-1.2-oxazinyliden-(6)]-propionaldehyd (S. 319) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Aceton-Lösung sowie beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (D., R., *B.* **51**, 834). — Nadeln (aus Methanol). F: 103—104°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Wird von Ameisensäure und Essigsäureanhydrid unverändert aufgenommen.

## 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

**6.7-Methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Methylendioxy-hydroisocarbostyril, „Noroxyhydrastinin"** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 503)*. *B.* Aus Berberrubin (S. 513) bei längerer Einw. von Natriumhypobromit (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 328). Beim Aufbewahren einer Lösung von Neooxyberberin (S. 521) in Chloroform an der Luft (PYMAN, *Soc.* **99**, 1698). — Krystalle (aus Benzol). F: 185—186° (korr.) (P.).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, „Oxyhydrastinin"** $C_{11}H_{11}O_3N$ = $H_2C<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>C_6H_2<\!\!{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-N\cdot CH_3}$ *(S. 504)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416.

**2-[4.5-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Berberal** $C_{20}H_{17}O_7N$, s. nebenstehende Formel *(S. 504)*. Zur Konstitution vgl. auch PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 321.

**2-[6.7-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Isoberberal** $C_{20}H_{17}O_7N$, s. nebenstehende Formel *(S. 505)*. Zur Konstitution vgl. auch PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 320.

**2-Chlor-6.7-methylendioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{10}H_8O_3NCl$ = $H_2C<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>C_6H_2<\!\!{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-NCl}$. *B.* Aus Berberin (S. 513), Berberrubin (S. 513) oder Chlorberberrubin (S. 515) bei längerer Einw. von Natriumhypochlorit (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 335). — Nadeln. F: 114°. — Macht aus Kaliumjodid Jod frei. Geht beim Erwärmen mit Natriumsulfit-Lösung in Noroxyhydrastinin (s. o.) über.

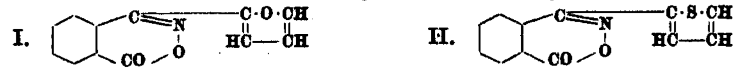
## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

**[3.4-Methylendioxy-β-phenäthyl]-α-pyrryl-keton, Homopiperonyl-α-pyrryl-keton** $C_{14}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[3.4-Methylendioxy-cinnamoyl]-pyrrol durch Reduktion mit Palladiumschwarz und Wasserstoff in Alkohol auf dem Wasserbad (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 430). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

## 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

**1. 6-Oxo-3-α-furyl-4.5-benzo-1.2-oxazin** $C_{12}H_7O_3N$, Formel I.

**6-Oxo-3-α-thienyl-4.5-benzo-1.2-oxazin, Anhydro-[(2-carboxy-phenyl)-α-thienyl-ketoxim], Anhydro-[(2-α-thenoyl-benzoesäure)-oxim]** $C_{12}H_7O_2NS$, s. Formel II. *B.* Beim Behandeln von 2-α-Thenoyl-benzoesäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 497)




mit Hydroxylaminhydrochlorid und verd. Kalilauge unter Eiskühlung und folgendem Ansäuern (Steinkopf, *A.* **407**, 105). — Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in heißem Wasser. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge; löst sich beim Kochen unter Zersetzung.

**2. [3.4-Methylendioxy-styryl]-α-pyrryl-keton, 2-[3.4-Methylendioxy-cinnamoyl]-pyrrol, 2-Piperonylidenacetyl-pyrrol** $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 2-Acetyl-pyrrol und Piperonal in Alkohol in Gegenwart von Kalilauge (Bargellini, Martegiani, *G.* **42** II, 430). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 148—150°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Aceton, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rot.

HC——CH
HC·NH·C·CO·CH:CH·$C_6H_3$<O>$CH_2$

## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

**5-Oxo-2-phenyl-4-furfuryliden-oxazolin, 2-Phenyl-4-furfuryliden-oxazolon-(5)** $C_{14}H_9O_3N$ = HC·O·C·CH:C——N / HC——CH OC·O·C·$C_6H_5$ (*S. 506*). *B.* Beim Erhitzen von Furfurol mit Hippursäure bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Flatow, *H.* **64**, 387). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170°.

## 8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

**4-Oxo-2-[3.4-methylendioxy-β-phenäthyl]-1.4-dihydro-chinolin, 2-Homopiperonyl-chinolon-(4)** $C_{18}H_{15}O_3N$, s. untenstehende Formel (R = H).

**1-Methyl-2-homopiperonyl-chinolon-(4), Isocusparin** $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) (*S. 507*). *B.* Durch Erhitzen von Cusparin (S. 461) im Methyljodid- oder Äthyljodid-Strom (Troeger, Müller, *Ar.* **252**, 468). Beim Erhitzen von Cusparin-jodmethylat (Tr., M., *Ar.* **252**, 466). Aus Cusparin-jodmethylat, -jodäthylat oder -jodpropylat bei Einw. von feuchtem Silberoxyd oder von alkoh. Kalilauge (Tr., Beck, *Ar.* **251**, 281; Tr., M., *Ar.* **252**, 465, 470). — Nadeln (aus Benzol). F: 194° (Tr., B.). — Liefert mit Salpetersäure Nitro-isocusparin (s. u.) (Tr., B.; Tr., M.). — $C_{19}H_{17}O_3N + HI + H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei (Tr., M.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{19}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$. Rote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure) (Tr., M.). — **Saures Oxalat** $C_{19}H_{17}O_3N + C_2H_2O_4$. Gelbes Krystallpulver (aus 5%iger Oxalsäure-Lösung). Zeigt bei 155° starke Gasentwicklung (Tr., M.). Schmilzt bei 210°.

$C_6H_4$<CO—CH / N(R)—C·$CH_2$·$CH_2$·$C_6H_3$<O>$CH_2$

**1-Methyl-2-[6(?)-nitro-homopiperonyl]-chinolon-(4), Nitro-isocusparin** $C_{19}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isocusparin mit Salpetersäure (D: 1,07) (Troeger, Müller, *Ar.* **252**, 484) oder mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (Tr., Beck, *Ar.* **251**, 285) auf dem Wasserbad. Beim Erhitzen von Nitrocusparin (S. 462) im Methyljodid-Strom (Tr., M., *Ar.* **252**, 488). — Gelbe bis gelbbraune Krystalle (aus verd. Essigsäure), gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 139° (Bräunung) (Tr., M.). Löslich in Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln (Tr., M.). — $C_{19}H_{16}O_5N_2 + HI$ (bei 110°). Gelbe Krystalle (Tr., M.).

$C_6H_4$<CO—CH / N($CH_3$)—C·$CH_2$·$CH_2$·(?)$O_2N$·$C_6H_2$<O>$CH_2$

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$.

**3.5-Dioxo-1.2.4-dioxazolidin** $C_2HO_4N = \begin{matrix} OC—NH \\ O\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**5-Oxo-3-imino-1.2.4-dithiazolidin** (Rhodanhydrat) $C_2H_2ON_2S_2 = \begin{matrix} OC—NH \\ S\cdot S\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 5.5-Dichlor-3-imino-1.2.4-dithiazolidin (Rhodandihydrochlorid) (S. 522) mit Wasser (Söderbäck, *A.* **419**, 310, 316). — Hellgelbe Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**3-Imino-5-phenylimino-1.2.4-dithiazolidin**, Phenylthiuret (früher auch als Thiuret bezeichnet) $C_8H_7N_3S_2 = \begin{matrix} HN:C—NH \\ S\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 508).* Bei der Einw. von Anilin auf eine Suspension von Rhodandihydrochlorid (S. 522) in Benzol (Söderbäck, *A.* **419**, 317). — Liefert beim Erhitzen mit o-Toluidin bei Gegenwart von viel Alkohol N-Phenyl-N'-o-tolyl-N''-thiocarbaminyl-guanidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 382), bei Gegenwart von wenig Alkohol N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (Fromm, *A.* **394**, 268). — $C_8H_7N_3S_2 + HCl$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.) (S.). — $C_8H_7N_3S_2 + HCl + 3H_2O$. Blaßgelbe Schuppen (aus verd. Salzsäure) (S.). — $C_8H_7N_3S_2 + HI + C_2H_6O$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 104° (Zers.) (S.).

**3-Imino-5-o-tolylimino-1.2.4-dithiazolidin**, o-Tolylthiuret („o-Methylthiuret") $C_9H_9N_3S_2 = \begin{matrix} HN:C—NH \\ S\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 509). B.* Aus ω-o-Tolyl-dithiobiuret beim Kochen mit Ferrichlorid und Salzsäure (Fromm, *A.* **394**, 265). — Beim Erhitzen mit Anilin und Alkohol erhält man N-o-Tolyl-N'-[N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff. Liefert beim Erhitzen mit o-Toluidin in Alkohol Tri-o-tolyl-biguanid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 382) und [N.N'-Di-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff, in wesentlich verdünnterer Lösung N-o-Tolyl-N'-[N-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff. — $C_9H_9N_3S_2 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 175°.

**3-Imino-5-[2-methoxy-phenylimino]-1.2.4-dithiazolidin**, [2-Methoxy-phenyl]-thiuret $C_9H_9ON_3S_2 = \begin{matrix} HN:C—NH \\ S\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ω-[2-Methoxy-phenyl]-dithiobiuret (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 116) mit Ferrichlorid und Salzsäure (Fromm, *A.* **394**, 260). — Liefert beim Kochen mit o-Anisidin N-[2-Methoxy-phenyl]-N'-[(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 116) und [N.N'-Bis-(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff. Das Hydrochlorid gibt bei Einw. von Phenylhydrazin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge zwei isomere 1-Phenyl-$N^{3\,(oder\,5)}$-[2-methoxy-phenyl]-guanazole (S. 58) (F., *A.* **394**, 271). — $C_9H_9ON_3S_2 + HCl$. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 235°.

**3-Imino-5-[4-äthoxy-phenylimino]-1.2.4-dithiazolidin**, [4-Äthoxy-phenyl]-thiuret $C_{10}H_{11}ON_3S_2 = \begin{matrix} HN:C—NH \\ S\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ *(S. 509).* Liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol N-Phenyl-N'-[4-äthoxy-phenyl]-N''-thiocarbaminyl-guanidin und N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (Fromm, *A.* **394**, 263, 264).

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

**2.4-Dioxo-5-furfuryliden-oxazolidin** $C_8H_5O_4N = \begin{matrix} HC—CH \quad OC—NH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

**4-Oxo-2-thion-5-furfuryliden-thiazolidin, 5-Furfuryliden-rhodanin** $C_8H_5O_2NS_2 = \begin{matrix} HC—CH \quad OC—NH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ *(S. 515).* Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser [α-Furyl]-thiobrenztraubensäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 489) (Andreasch, *M.* **39**, 433).

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$.

**1. 5.6-Methylendioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [4.5-Methylendioxy-phthalsäure]-imid, Hydrastsäureimid, Hydrastimid** $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 516)*. Mikro-Nachweis mit Hilfe von 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 233.

$H_2C<\frac{O}{O}>C_6H_2<\frac{CO}{CO}>NH$

**2. 3-Acetyl-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)** $C_{10}H_7O_4N$ = $\begin{array}{l}HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3\\ HC\text{——}CH\quad OC\cdot O\cdot N\end{array}$. *B.* Aus $\beta$-Isonitroso-lävulinsäure in konz. Salzsäure und Furfurol unter Eiskühlung (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 288). — Tiefgelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Ameisensäure). F: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig und Ameisensäure, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt ein in hellbraunen Blättchen krystallisierendes, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Semicarbazon (F: oberhalb 300°).

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

**1. 2-[3-Oxo-cumaranyliden-(2)]-phenmorpholon-(3), [Cumaron-(2)]-[(benzo-1.4-oxazin)-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\frac{NH\cdot CO}{O\text{——}C}=C<\frac{CO}{O}>C_6H_4$

**[Thionaphthen-(2)]-[(benzo-1.4-thiazin)-(2)]-indigo** $C_{16}H_9O_2NS_2$ = $C_6H_4<\frac{NH\cdot CO}{S\text{—}C}=C<\frac{CO}{S}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiazin] mit Thionaphthenchinon-anil-(2) in wenig Acetanhydrid (HERZOG, *B.* **52**, 2273). — Gelbrote Nadeln (aus Pyridin, Anilin oder Nitrobenzol). F: oberhalb 300°. Sublimiert beim Erhitzen. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Mit Alkali und Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe.

**2-[3-Oxo-dihydrothionaphthenyliden-(2)]-sulfazon** $C_{16}H_9O_4NS_2$ = $C_6H_4<\frac{NH\cdot CO}{SO_2\cdot C}=C<\frac{CO}{S}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Sulfazon (S. 273) mit Thionaphthenchinon-anil-(2) in Acetanhydrid (HERZOG, *B.* **51**, 521). — Gelbrote Nadeln. F: oberhalb 300°. Sublimiert beim Erhitzen unter Bildung roter Dämpfe. Löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in kalter verdünnter Alkalilauge mit gelblicher Farbe; bei längerer Einw. tritt Zersetzung ein. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; beim Verdünnen fällt der Farbstoff wieder aus. Löslich in rauchender Schwefelsäure (20% $SO_3$) mit roter Farbe, beim Verdünnen fällt der Farbstoff nicht aus. Die schwefelsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen grün, die Lösung in rauchender Schwefelsäure violett. — Liefert mit alkal. Hydrosulfit-Lösung bei rascher Arbeitsweise eine gelbe Küpe, aus der der Farbstoff mit rötlichgelber Blume vergrünt.

**2. 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-$\Delta^2$-pyrrolin** $C_{17}H_{11}O_4N$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot C\text{——}C_6H_3<\frac{O}{O}>CH_2\end{array}$ *(S. 516)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2537.

**3. 2.5-Bis-furfurylidenacetyl-pyrrol** $C_{18}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{l}HC\text{—}CH\qquad\qquad HC\text{——}CH\qquad\qquad HC\text{—}CH\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot CH\end{array}$. *B.* Aus 2.5-Diacetyl-pyrrol und Furfurol in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbad (FINZI, VECCHI, *G.* **47** II, 17). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 229°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe; wird beim Verdünnen unverändert gefällt.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.

1. **[Cumaron-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} > C{=}C \text{---} C\cdot C_6H_5$; $OC\cdot O\cdot N$

**[Thionaphthen-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_9O_3NS = C_6H_4{<}\begin{matrix} CO \\ S \end{matrix}{>}C{:}C \text{---} C\cdot C_6H_5$; $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin; man trennt von gleichzeitig entstandenem Thioindigo durch Extraktion mit Chloroform, Benzol oder Essigester (A. Meyer, *Bl.* [4] **13**, 998). Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (M.). — Scharlachrote Nadeln. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünliche Färbung, mit Zinnchlorid in Benzol-Lösung einen dunkelroten Niederschlag. Das Leukoderivat färbt in wenig satten Tönen.

2. **1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[3.4-methylendioxy-cinnamoyl]-indolizin** („Piperonalpicolid") $C_{20}H_{15}O_4N$, Formel I oder II. *B.* Aus Picolid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 409) und Piperonal in alkalisch-alkoholischer Lösung, neben Dipiperonal-

I. $CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}CH_2$; $CO\cdot CH_3$

II. $CO\cdot CH_3$; $CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}CH_2$

picolid (S. 570) (Scholtz, *B.* **45**, 742). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Die Lösung in Schwefelsäure ist intensiv violett; auf Zusatz von wenig Wasser wird sie blutrot, von viel Wasser rein gelb.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

1. **1.3-Bis-furfurylidenacetyl-indolizin** („Difuralpicolid") $C_{22}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 409) und Furfurol in alkalisch-alkoholischer Lösung (Scholtz, *B.* **45**, 741). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Alkohol; die Lösung in Schwefelsäure ist intensiv grün und wird auf Zusatz von wenig Wasser blutrot.

2. **5-Methyl-1.3-bis-furfurylidenacetyl-indolizin** („Difuralmethylpicolid") $C_{23}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methylpicolid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 411) und Furfurol in alkalisch-alkoholischer Lösung (Scholtz, *Ar.* **251**, 675). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 218°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv grün und wird auf Zusatz von Wasser blutrot.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_4N$.

**[Anthracen-(2)]-[5.6-methylendioxy-indol-(2)]-indigo** $C_{23}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 5.6-Methylendioxy-isatin mit Phosphorpentachlorid in Benzol und versetzt sodann mit einer Lösung von α-Anthrol in Benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 246579; *C.* **1912** I, 1679; *Frdl.* **10**, 533). — Blauschwarzes, metallglänzendes Krystallpulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Chloroform mit dunkelblauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. — Färbt aus der orangegelben Küpe blauschwarz.

# C. Trioxo-Verbindungen.

## 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_5N$.

**4.5-Dioxo-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin** $C_{13}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

OC——CH·CO·CH₃ / OC·NH·CH·$C_6H_3$<O>$CH_2$

**1-Phenyl-4.5-dioxo-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin** $C_{19}H_{15}O_5N$ = OC——CH·CO·$CH_3$ / OC·N($C_6H_5$)·CH·$C_6H_3$<O>$CH_2$. *B.* Beim Kochen von Anilin und Piperonal in Benzol mit Acetylbrenztraubensäure-äthylester (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_5N$.

**Trioxo-Verbindungen** $C_{11}H_5O_5N$.

1. ***[Cumaron-(2)]-[2-oxo-oxazolin-(5)]-indigo*** $C_{11}H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4$—CO OC——NH / O—C═══C·O·CO

**[Thionaphthen-(2)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo („Thiazolthiol-thionaphthen-indigo")** $C_{11}H_5O_2NS_3$ = $C_6H_4$<CO, S>C:C·S·CS (OC——NH) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Thionaphthen-chinon-anil-(2) und Rhodanin in siedendem Acetanhydrid (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 78). — Rotbraune Nadeln (aus Solventnaphtha). Ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe, sonst meist schwer löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivbraun.

2. ***2.4-Dioxo-5-phthalidyliden-oxazolidin*** $C_{11}H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4$——C═C·O·CO / CO—O OC——NH

**4-Oxo-2-thion-5-phthalidyliden-thiazolidin, 5-Phthalidyliden-rhodanin** $C_{11}H_5O_3NS_2$ = $C_6H_4$<C(═C·S·CS), CO>O (OC——NH). *B.* Beim Kochen von Rhodanin und Phthalsäureanhydrid mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (KUČERA, *M.* **35**, 139). — Bronzeartig schimmernde, braungelbe Schuppen (aus Eisessig) oder gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Schwärzung bei 245°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

**3-Phenyl-5-phthalidyliden-rhodanin** $C_{17}H_9O_3NS_2$ = $C_6H_4$<C(═C·S·CS), CO>O (OC——N·$C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-rhodanin und Phthalsäureanhydrid mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (KUČERA, *M.* **35**, 137). — Tiefgelbe Blättchen. F: 234°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aceton, fast unlöslich in Wasser und Äther.

# D. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

#### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_4N$.

1. *3-[2-Oxy-phenyl]-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)* $C_{14}H_9O_4N$ =
HC·O·C·CH:C——C·$C_6H_4$·OH
HC——CH OC·O·N
.

**3-[2-Methoxy-phenyl]-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)** $C_{15}H_{11}O_4N$ =
HC·O·C·CH:C——C·$C_6H_4$·O·$CH_3$
HC——CH OC·O·N
. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Furfurol in siedender alkoholischer Lösung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Krystalle. F: 171—172°.

2. *3-[4-Oxy-phenyl]-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)* $C_{14}H_9O_4N$ =
HC·O·C·CH:C——C·$C_6H_4$·OH
HC——CH OC·O·N
.

**3-[4-Methoxy-phenyl]-4-furfuryliden-isoxazolon-(5)** $C_{15}H_{11}O_4N$ =
HC·O·C·CH:C——C·$C_6H_4$·O·$CH_3$
HC——CH OC·O·N
. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) und Furfurol in siedendem Alkohol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 237). — Gelbe Nadeln. F: 141° bis 142°.

#### 2. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-phenacyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{17}O_4N$, Formel I.

I. $H_2C\langle$O, O$\rangle$ … $CH_2$—$CH_2$, CH—NH, HO, $CH_2$·CO·$C_6H_5$

II. $H_2C\langle$O, O$\rangle$ … $CH_2$—$CH_2$, CH—N·$CH_3$, $CH_3$·O, $CH_2$·CO·$C_6H_5$

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-phenacyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-Phenacyl-hydrokotarnin, Anhydrokotarninacetophenon** $C_{20}H_{21}O_4N$, Formel II (*S. 520*). *B.* Beim Aufbewahren von Kotarnin mit Acetophenon in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 369). — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid und Kalilauge Anhydro-[benzoylkotarnin-acetophenon] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 788).

**Hydroxymethylat** $C_{21}H_{25}O_5N = H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$ (*S. 520*). *B.* Das Jodid entsteht aus dem methylschwefelsauren Salz beim Behandeln mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 370). Das methylschwefelsaure Salz erhält man aus Anhydrokotarninacetophenon und Dimethylsulfat in warmem Benzol (H., R.). — Das methylschwefelsaure Salz liefert beim Behandeln mit wäßr. Kalilauge Anhydro-[methylkotarnin-acetophenon] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 788). — Jodid $C_{21}H_{24}O_4N\cdot I$. Prismen (aus Methanol). F: 180° (geringe Zersetzung). — Methylschwefelsaures Salz. Prismen (aus Methanol). F: 195—200°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methanol.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{19}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-hydrindon-(1)]** $C_{21}H_{21}O_4N = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2-\!-\!-\!-\!-\!-CH_2}_{CH(CH<{}^{CH_2}_{CO}>C_6H_4)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Kotarnin und Hydrindon-(1) in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 374). — Prismen (aus Essigester). F: 126°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Kochen mit Essigsäure Hydrindon-(1) ab.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$.

**[3-Oxy-4.5-methylendioxy-phthalsäure]-imid, Norkotarnsäure-imid**[1]) $C_9H_5O_5N$, Formel I.

I. (Formel) II. (Formel)

**[3-Methoxy-4.5-methylendioxy-phthalsäure]-methylimid, Kotarnsäure-methylimid** $C_{11}H_9O_5N$, Formel II *(S. 520)*. *B.* Man verdampft eine Lösung von Kotarnsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 754) in überschüssiger Methylamin-Lösung zur Trockne und unterwirft den Rückstand der trocknen Destillation unter vermindertem Druck (SALWAY, *Soc.* **99**, 269). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 186° sich zu verändern, schmilzt unter teilweiser Sublimation bei 199°.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

#### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_5N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel III.

III. (Formel) IV. (Formel)

**8-Methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin, Allokryptopin** („β-bezw. γ-Homochelidonin") $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel IV *(S. 521)*.

a) α-Allokryptopin („β-Homochelidonin"). Oxydation mit Mercuriacetat: GADAMER, *Ar.* **257**, 301. Gibt mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung Dihydroallokryptopin (S. 509) (G., *Ar.* **258**, 159). Liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid Isoallokryptopinchlorid (S. 487) (G., *Ar.* **258**, 156).

b) β-Allokryptopin („γ-Homochelidonin"). *V.* In der Rinde von Xanthoxylum brachyacanthum (JOWETT, PYMAN, *Soc.* **103**, 295). Isolierung daraus: J., P., *Soc.* **103**, 295, 299. — Nadeln mit $^1/_2$ $C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 170—171° (korr.). Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform und heißem Alkohol. — $C_{21}H_{23}O_5N$

---

1) Im Hauptwerk fälschlich als Kotarnsäure-imid bezeichnet

$+ HCl + 1,5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 100° gelb und zersetzt sich bei ca. 175° (korr.). — $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + AuCl_3$. Rote Körner (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 192° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

2. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel I.

**8-Methyl-2.3-dimethoxy-11.12-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin, Kryptopin** $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel II *(S. 522)*. Prismen (aus Isoamylalkohol, Acetophenon oder aus Pyridin + Alkohol), Nadeln (aus Eisessig + Ammoniak). 1 Tl. löst sich in ca. 80 Tln. siedendem 95%igem Alkohol und in 455 Tln. bei 15° (Pictet, Kramers, *B.* **43**, 1332). Leicht löslich in Eisessig, Pyridin (Pi., K.) und heißem Acetophenon, löslich in siedendem Isoamylalkohol und Methyläthylketon (Perkin, *Soc.* **109**, 877). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Kryptopin und Kryptopin-hydrochlorid in Lösung: Dobbie, Fox, *Soc.* **105**, 1641. —

I. II.

Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Salzsäure 4.5-Dimethoxyphthalsäure (Ergw. Bd. X, S. 276) und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 470) (Pe., *Soc.* **109**, 888). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Dihydrokryptopin (S. 510) (Danckwortt, *Ar.* **250**, 644; Pe., *Soc.* **109**, 838, 931). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad Kryptopidinsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 615), [4.5-Dimethoxyphthalsäure]-methylimid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 478), 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminylphenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516), Nitrokryptopin (S. 534), Dinitrokryptopin B (S. 534), 2-Methyl-5 (oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 471) und eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_6N_2$ (s. u.) (Pe., *Soc.* **109**, 835, 891). Beim Stehenlassen von Kryptopin mit konz. Salpetersäure erhält man Dinitrokryptopin A und Dinitrokryptopin B (Pe., *Soc.* **109**, 890). Bei der Einw. von Salzsäure, Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Kryptopin entsteht Isokryptopinchlorid (S. 488) (Pe., *Soc.* **109**, 833, 883). — Die Lösung in Eisessig gibt mit konz. Schwefelsäure eine rosa Färbung, die bald in Blauviolett übergeht (Pe., *Soc.* **109**, 878). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid eine gelbe bis rote Färbung (Da.). Weitere Farbreaktionen: Pi., K. Mikrochemischer Nachweis mit Zinkchlorid-Jod-Lösung (Tunmann, *C.* **1917** I, 701), mit Goldchlorid, Platinchlorid und anderen Metallsalz-Lösungen (van Itallie, van Toorenburg, *C.* **1918** I, 1080).

Hydrochlorid. Schmilzt bei ca. 235° (Zers.) (Perkin, *Soc.* **109**, 878). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Salzsäure (Pictet, Kramers, *B.* **43**, 1333). — Hydrojodid $C_{21}H_{23}O_5N + HI$. Prismen. Verfärbt sich bei 200°, wird bei ca. 225° dunkelrot und zersetzt sich bei ca. 235—240° (Pe., *Soc.* **109**, 878). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Dichromat. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser (Pi., K.). — Nitrat $C_{21}H_{23}O_5N + HNO_3$. Nadeln (aus sehr verd. Salpetersäure). Zersetzt sich bei ca. 115° (Pe., *Soc.* **109**, 878). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 190° (Zers.) (Pi., K.). — Pikrat. Nadeln. F: 215° (Pi., K.). — Saure Oxalate: $C_{21}H_{23}O_5N + C_2H_2O_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (Pe., *Soc.* **109**, 879). — $C_{21}H_{23}O_5N + C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Prismen (Pe., *Soc.* **109**, 879). Triklin (Barker, *Soc.* **109**, 879). — Saures Tartrat $C_{21}H_{23}O_5N + C_4H_6O_6$ (bei 100°) (Pe., *Soc.* **109**, 882). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{21}H_{23}O_5N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). Erweicht bei 180°, schmilzt bei 190° bis 195° (Pe., *Soc.* **109**, 882). $[\alpha]_D$: +40,8° (Wasser; p = 1,5).

Verbindung $C_{15}H_{14}O_6N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Kryptopin mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (Perkin, *Soc.* **109**, 891, 892). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

**Kryptopin-hydroxymethylat** $C_{22}H_{27}O_6N = C_{20}H_{20}O_5N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Kryptopin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad oder beim Eintragen von Kaliumjodid in eine heiße wäßrige Lösung des methylschwefelsauren Salzes (S. 534) (Perkin, *Soc.* **109**, 880, 881). Das methylschwefelsaure Salz erhält man beim Behandeln von Kryptopin mit Dimethylsulfat und Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad (P., *Soc.* **109**, 880). Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen des Jodids (S. 534) mit Silberchlorid und Wasser (P., *Soc.* **109**, 881). — Bei der Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam und Wasser bei ca. 50° entsteht vorwiegend Tetrahydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 783)

neben wenig Dihydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 790) und Anhydrotetrahydromethylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 777) (P., *Soc.* 115, 719, 746). Tetrahydromethylkryptopin entsteht auch bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes mit Natriumamalgam in siedender verdünnter Schwefelsäure (P., *Soc.* 109, 821, 896). Das methylschwefelsaure Salz gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad α-, β- und γ-Methylkryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 791, 820) (P., *Soc.* 109, 845, 960). — Chlorid $C_{22}H_{26}O_5N\cdot Cl$. Mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (P., *Soc.* 109, 881). — Jodid $C_{22}H_{26}O_5N\cdot I$. Prismen (aus Wasser oder Methanol). F: 215—217° (Zers.) (P., *Soc.* 109, 881). Sehr schwer löslich in Methanol und heißem Wasser. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{26}O_5N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln mit $1CH_4O$ (aus Methanol, lufttrocken). F (methanolfrei): 235—238° (geringe Zers.) (P., *Soc.* 109, 880). 20 cm³ Wasser lösen bei 50° 5 g.

**Nitrokryptopin** $C_{21}H_{22}O_7N_2 = O_2N\cdot C_{21}H_{22}O_5N$ *(S. 523)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Kryptopin mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* 109, 891, 893, 894). — Prismen (aus Alkohol). F: 187—189°.

**Bei 250° noch nicht schmelzendes Dinitrokryptopin, Dinitrokryptopin A** $C_{21}H_{21}O_9N_3 = (O_2N)_2C_{21}H_{21}O_5N$. *B.* Neben Dinitrokryptopin B (s. u.) bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Kryptopin (PERKIN, *Soc.* 109, 838, 890). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 250°; verpufft beim Erhitzen im Reagensglas. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Salze sind schwer löslich.

**Bei 213° schmelzendes Dinitrokryptopin, Dinitrokryptopin B** $C_{21}H_{21}O_9N_3 = (O_2N)_2C_{21}H_{21}O_5N$. *B.* s. o. bei Dinitrokryptopin A. — Prismen (aus Alkohol oder Aceton). F: ca. 213° (PERKIN, *Soc.* 109, 891). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und in Aceton, leichter in siedendem Methyläthylketon. Die Salze sind leichter löslich als die entsprechenden Salze des Dinitrokryptopins A.

3. ***Oxy-oxo-Verbindung*** $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Epikryptopin C** $C_{21}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Entsteht in Form seines essigsauren Salzes beim Kochen von Epikryptopin A (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 790) mit Essigester oder beim Erhitzen mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* 109, 1012, 1013). — Warzen (aus Äther). F: 165° bis 167°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid Acetylepikryptopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 790). — Essigsaures Salz $C_{21}H_{23}O_5N + C_2H_4O_2$. Krystallkrusten (aus Essigester). F: 184—185°. Leicht löslich in heißem Wasser.

## 2. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-17-oxo-16-methyl-8.17-des-dihydroberbin $C_{19}H_{19}O_5N$, Formel I.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-17-oxo-8.16-dimethyl-8.17-des-dihydroberbin, Corycavidin** $C_{22}H_{25}O_5N$, Formel II.

a) Optisch-aktive Form. *V.* In den Wurzelknollen von Corydalis tuberosa DC (C. cava Schwg.) (GADAMER, *Ar.* 249, 30). — *Darst.* aus Corydalis tuberosa und Isolierung als Rhodanid: G. — Lichtempfindliche, an der Luft schnell verwitternde Krystalle mit ca. $1CHCl_3$ (aus Chloroform + Alkohol) (G.; LEGERLOTZ, *Ar.* 256, 162), Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 212—213° unter Übergang in die inaktive Form (G.). $[\alpha]_D$: +210,8° (Chloroform; c = 1,5) (v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 263 [1925], 585). Fast unlöslich in Alkohol und Äther (G.). — Wird beim Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Jod-Lösung kaum angegriffen (G.). Liefert beim Behandeln mit Mercuriacetat und verd. Essigsäure ein quecksilberhaltiges, in Chloroform lösliches, krystallinisches Produkt (L., *Ar.* 256, 190). Aufeinanderfolgende Einw. von Methyljodid und Natronlauge (HOFMANNscher Abbau): G. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb (G.). Weitere Farbreaktionen: G. — Salze: G., *Ar.*

**249**, 35. — $C_{22}H_{25}O_5N + HCl$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. — Sulfat. Sehr leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Wasserfreie Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{22}H_{25}O_5N + HCl + AuCl_3$. Rotes Pulver. Sintert bei 85°, zersetzt sich bei 170°.

b) Inaktive Form. *V.* In den Wurzelknollen von Corydalis tuberosa DC (C. cava Schwg.) (GADAMER, *Ar.* **249**, 31; v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **263** [1925], 583, 600). — *B.* Aus optisch-aktivem Corycavidin beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt (G., *Ar.* **249**, 35; vgl. v. B., *Ar.* **263**, 572, 600). — Prismen (aus Äther). F: 193—195° (G.).

**Corycavidin-hydroxymethylat** $C_{23}H_{29}O_6N = (HO)(CH_3)_2NC_{21}H_{22}O_5$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_5N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von optisch-aktivem Corycavidin (S. 534) mit Methyljodid und Aceton (GADAMER, *Ar.* **249**, 36). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus 50%igem Alkohol). F: 207° bis 210° (Zers.) (G.). Optisch inaktiv (G.; vgl. hierzu v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **263** [1925], 587).

## c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

**1. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-äthyl-berbin** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-äthyl-berbin,** „Äthyl-oxy-dihydroberberin" $C_{22}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Beim Einleiten von Sauerstoff in eine heiße Lösung von 9-Äthyl-desoxyberberin (S. 493) in Chloroform + Alkohol (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 250). — Gelbe Tafeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 166° oder hellbraune Nadeln mit 1 $CH_4O$ (aus Methanol) vom Schmelzpunkt 191—192°. Leicht löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — $C_{22}H_{23}O_5N + HCl$. Braune, getrocknet gelbe Nadeln (aus Wasser oder aus verdünntem, etwas Salzsäure enthaltenden Alkohol). Schmilzt unter vorangehender Zersetzung bei 203°. Leicht löslich in heißem Wasser und absol. Alkohol mit brauner Farbe. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln. F: 168—169°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Hydroxymethylat** $C_{23}H_{27}O_6N = (HO)(CH_3)NC_{22}H_{23}O_5N$. — Jodid $C_{23}H_{26}O_5N\cdot I$. *B.* Aus Äthyl-oxy-dihydroberberin und Methyljodid bei 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 253). Gelblichbraune Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 189° nach vorangehender Zersetzung. Leicht löslich in absol. Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

**2. 6.7-Methylendioxy-1-[3.4-dioxy-α-methyl-2-propionyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{21}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[3.4-dimethoxy-α-methyl-2-propionyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** „Dimethyl-äthyl-berberinal" $C_{24}H_{27}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Eintragen von konz. Natronlauge in eine wäßrig-alkoholische Lösung von 8.16-Dimethyl-9-äthyliden-dihydroberberiniumjodid (S. 499) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 261). — Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich bei 60°. Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid und Essigsäure 8.16-Dimethyl-9-äthyliden-dihydroberberiniumjodid zurück.

**3. 11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-isoamyl-berbin** $C_{23}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-isoamyl-berbin,** „Isoamyl-oxy-dihydroberberin" $C_{25}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Entsteht in Form seiner Salze beim Kochen von Dehydroisoamyl-dihydroberberin (S. 500) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (FREUND, STEINBERGER, *A.* **397**, 104, 105). — Dunkelgelbe Nadeln. Sintert bei 65° und schmilzt bei 120—125°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) in Alkohol 9-Isoamyl-tetrahydroberberin (S. 483). — $C_{25}H_{29}O_5N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 204°. Leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol. — $C_{25}H_{29}O_5N + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 265°.

## d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_5N$.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_5N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolon-(1), 7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-isocarbostyril*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H); vgl. hierzu Isooxyepiberberin (S. 518).

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isochinolon-(1), 2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-isocarbostyril,** Ketoanhydrokryptopin $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Oxydation von Anhydrokryptopin (S. 485) oder Oxyanhydrokryptopin (S. 498) mit Kaliumpermanganat in Aceton (PERKIN, *Soc.* **109**, 986, 994). — Hellockerfarbene Nadeln (aus Methanol). F: 163—164°. Schwer löslich in Methanol und Benzol. Beständig gegen siedende Alkalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur Norketoanhydrokryptopinsäure (S. 548). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf Ketoanhydrokryptopin entsteht Ketoisoepikryptopirubin (s. u.). — Die gelbe Lösung in Eisessig + Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz.

2. ***4.5-Methylendioxy-3-oxo-1-[4.5-dioxy-2-vinyl-benzal]-isoindolin, 6.7-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-vinyl-benzal]-phthalimidin,** Ketoisoepikryptopirubin $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf Ketoanhydrokryptopin (PERKIN, *Soc.* **109**, 1017). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: ca. 235—240°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Schwefelsäure färbt die Lösung in Eisessig tiefgelb. — $C_{21}H_{19}O_5N + HCl$. Scharlachroter, krystallinischer Niederschlag (aus verd. Salzsäure). — $2C_{21}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Roter Niederschlag.

3. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Noroxyberberin“*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11-Oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Methylnoroxyberberin“** („Isooxyberberin“) $C_{19}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (GADAMER, *Ar.* **248**, 688). — *B.* Beim Erhitzen von Oxyberberin (S. 537) mit verd. Salzsäure auf 130° (BLAND, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 264; vgl. P., RÂY, RO., *Soc.* **127** [1925], 744 Anm.; HAWORTH, P., *Soc.* **1926**, 1772 Anm.), beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Oxyberberin in Eisessig oder beim Kochen von Oxyberberin-hydrobromid mit Xylol (FALTIS, *M.* **31**, 573, 574). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248° (F.), 245° (B., P., Ro.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; unlöslich in wäßrigen oder alkoholischen Alkalilaugen (B., P., Ro.). — Gibt mit Brom in Chloroform in der Kälte Brommethylnoroxyberberin (S. 537) (F.). B., P., Ro. (vgl. P., RÂY, Ro.) erhielten bei der Einw. von Brom auf Methylnoroxyberberin in Chloroform bei 0° Isooxyberberindibromid (S. 537). Beim Schütteln mit Isoamylnitrit und Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{14}O_6N_2$ [braunviolette Nadeln aus Pyridin; F: 263—265°; beständig gegen siedende alkoholische Salzsäure oder siedende alkoholische Kalilauge] (B., P., Ro.; vgl. P., RÂY, Ro.). Beim Stehenlassen einer mit etwas konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von Methylnoroxyberberin in siedendem Eisessig entsteht Methylacetylnoroxyberberin (F.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhielten B., P., Ro. (vgl. P., RÂY, Ro.) eine aus Eisessig + Acetanhydrid in gelben Tafeln krystallisierende Verbindung $C_{21}H_{17}O_6N$(?) vom Schmelzpunkt 262°. — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine violette Färbung (B., P., Ro.). In Eisessig suspendiertes Methylnoroxyberberin liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure eine gelbe, blaugrün fluorescierende Lösung (B., P., Ro.). Gibt mit 50%iger Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Salpetersäure eine intensiv violettblaue Färbung, die allmählich in Rotbraun übergeht (F.).

Verbindung $C_{19}H_{15}O_5NBr_2$(?), „Isooxyberberindibromid". *B.* Bei der Einw. von Brom auf Methylnoroxyberberin in Chloroform bei 0° (BLAND, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 266; vgl. P., RÂY, Ro., *Soc.* **127** [1925], 744 Anm.). — Blaßgelbe Krystalle. F: 242° bis 244° (B., P., Ro.).

Verbindung $C_{21}H_{17}O_6NBr_2$(?) = $(CH_3\cdot CO)C_{19}H_{14}O_5NBr_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{19}H_{15}O_5NBr_2$(?) (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BLAND, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 265; vgl. P., RÂY, Ro., *Soc.* **127** [1925], 744 Anm.). Bei der Einw. von Brom auf die Verbindung $C_{21}H_{17}O_6N$(?) (S. 536) in Chloroform (B., P., Ro.; vgl. P., RÂY, Ro.). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 230—232° (B., P., Ro.).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, Berberinon-(9), „Oxyberberin"** $C_{20}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (*S. 525*). Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 200—200,5° (FALTIS, *M.* **31**, 570). Leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Xylol mit blauer Fluorescenz (F.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol + konz. Schwefelsäure Tetrahydroberberin (S. 474) (PERKIN, *Soc.* **113**, 764). Gibt mit Brom in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen Bromoxyberberin-hydrobromid und Brommethylnoroxyberberin, Bromoxyberberintribromid und Bromoxyberberinpentabromid (F.). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° (BLAND, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 264; vgl. P., RÂY, Ro., *Soc.* **127** [1925], 744 Anm.; HAWORTH, P., *Soc.* **1926**, 1772 Anm.) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Oxyberberin in Eisessig (F.) entsteht Methylnoroxyberberin (S. 536). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen des Hydrobromids mit Xylol (F.). Einw. von siedender Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure: F. Reagiert auch bei Gegenwart von Dimethylanilin nicht mit Äthylmagnesiumjodid in Benzol; beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht ein Reaktionsprodukt, das beim Zersetzen mit verd. Salzsäure und Umsetzen des entstandenen Bromids mit Silberchlorid in verd. Salzsäure 9-Phenyl-berberiniumchlorid (S. 519) liefert (GADAMER, *Ar.* **248**, 686, 688). — Gibt mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Salpetersäure eine violette Färbung, die allmählich in Tiefbraun übergeht (F.). — $C_{20}H_{17}O_5N + HCl$. Gelber, amorpher Niederschlag. Erweicht bei 200° und schmilzt bei ca. 240° unter Dunkelfärbung (F.). Wird in Berührung mit Wasser sofort hydrolysiert; auch beim Stehenlassen an der Luft oder im Vakuum tritt nach einiger Zeit Zerfall in die Komponenten ein (F.). — Hydrobromid. Gelber, amorpher Niederschlag. Zerfällt ebenso leicht wie das Hydrochlorid (F.). — $C_{20}H_{17}O_5N + HCl + SnCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag, der sich an der Luft grünlich färbt. Erweicht bei 100° unter Dunkelfärbung (F.). Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in seine Komponenten.

**12-Methoxy-11-acetoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Methylacetylnoroxyberberin"** $C_{21}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen einer mit etwas konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von Methylnoroxyberberin in siedendem Acetanhydrid (FALTIS, *M.* **31**, 575). — Bräunliche Flitter (aus Acetanhydrid). F: 242—244°.

**16-Brom-11-oxy-12-methoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Brom-methyl-noroxyberberin"** $C_{19}H_{14}O_5NBr$, Formel I (R = H). *B.* Bei der Einw. von Brom auf Methylnoroxyberberin in Chloroform in der Kälte (FALTIS, *M.* **31**, 575, 576). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Bromoxyberberin (s. u.) in Eisessig (F., *M.* **31**, 581). Beim Kochen von Bromoxyberberintribromid (S. 538) mit Xylol (F., *M.* **31**, 578). — Nadeln (aus Xylol). Schmilzt bei 239° unter lebhafter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol, schwer in kaltem Chloroform und in Aceton, sehr schwer in siedendem Alkohol und Benzol. — Gibt mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Salpetersäure eine tiefblaue Färbung, die allmählich in Braun übergeht.

**16-Brom-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Bromoxyberberin"** $C_{20}H_{16}O_5NBr$, Formel I (R = $CH_3$). *B.* Das Hydrobromid entsteht neben Brommethylnoroxyberberin (s. o.), Bromoxyberberintribromid und Bromoxyberberinpentabromid (S. 538) beim allmählichen Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von Oxyberberin in Chloroform (FALTIS, *M.* **31**, 578). Das freie Bromoxyberberin erhält man beim Behandeln von Bromoxyberberintribromid mit einem Gemisch aus Silbernitrat- und Schwefeldioxyd-Lösung (F.). — Krystalle mit 1 $C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in siedendem Xylol, leicht in kaltem Chloroform, heißem Alkohol und Benzol.

— Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung von Bromoxyberberin in Eisessig entsteht Brommethylnoroxyberberin (S. 537). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen des Bromoxyberberintribromids mit Xylol. — Gibt mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Salpetersäure eine violette Färbung, die allmählich in Tiefbraun übergeht. — Hydrobromid. Spaltet beim Stehenlassen an der Luft Bromwasserstoff ab. — $C_{20}H_{16}O_5NBr + HBr + 2Br$ („Bromoxyberberintribromid"). Gelbe, luftbeständige Nadeln. Färbt sich bei ca. 130° dunkel, schmilzt bei ca. 210° unter geringer Zersetzung. — $C_{20}H_{16}O_5NBr + HBr + 4Br$ („Bromoxyberberinpentabromid"). Violettschwarze Nadeln.

**16-Brom-12-methoxy-11-acetoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydroberbin, „Brommethylacetylnoroxyberberin"** $C_{21}H_{16}O_6NBr$, Formel I (S. 537) (R = CO·CH₃). *B.* Aus Brommethylnoroxyberberin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (Faltis, *M.* **31**, 577). — Nadeln (aus Xylol). F: 225—227° (Zers.). — Gibt mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zunächst eine bräunlichrote Färbung, die allmählich in Violettbraun, dann in Tiefbraun übergeht.

4. ***12.13-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**12.13-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Oxypseudoberberin"** $C_{20}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Pseudoberberiniumchlorid (S. 516) mit 25%iger Kalilauge, neben Dihydropseudoberberin (s. unter Nachträgen am Schluß des Bandes) (Haworth, Perkin, Rankin, *Soc.* **125** [1924], 1691, 1699; vgl. Pictet, Gams, *B.* **44**, 2044). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 268° (H., Pe., R.). Schwer löslich, außer in Eisessig (H., Pe., R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Natriumnitrat in Grün und Purpur übergeht (H., Pe., R.).

5. ***9-Oxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbinchinon-(11.12)*** $C_{18}H_{13}O_5N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen, Formel II und III, ***Berberrubinon.***

I. II. III.

Nur in Form von Salzen bekannt, die sich von Formel II ableiten. — Nitrat $C_{18}H_{12}O_4N \cdot NO_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Berberrubin (S. 513) mit verd. Salpetersäure (Frerichs, Stoepel, *Ar.* **251**, 332). Im auffallenden Licht grünschwarze, im durchfallenden Licht dunkelrote Krystalle. Liefert beim Behandeln mit Natriumdisulfit und verd. Schwefelsäure Berberrubinol (S. 513). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

6. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2.3-Dimethoxy-11.12-methylendioxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin, „Oxyepiberberin"** $C_{20}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Epiberberiniumsulfat (S. 517) mit 20%iger Natronlauge (Perkin, *Soc.* **113**, 500, 517). Beim Kochen von Epiberberinolmethyläther (S. 517) mit Methylal oder Methanol (P., *Soc.* **113**, 521). — Rhombische(?) Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 210° dunkel und schmilzt bei ca. 240—241° (P.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (P.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150—160° Isooxyepiberberin (S. 518) (P.; vgl. Haworth, P., *Soc.* **1926**, 1772 Anm.). — Essigsaures Salz $C_{20}H_{17}O_5N + C_2H_4O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 90° bis 95°, beim Erwärmen mit verd. Essigsäure oder schon beim Stehenlassen an feuchter Luft in seine Komponenten (P.).

2. **8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{19}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-diketohydrinden]** $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Kotarnin (S. 455) und α.γ-Diketo-hydrinden in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 374). — Gelbe Nadeln. F: 188° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in kalter verdünnter Kalilauge und heißer Natriumcarbonat-Lösung mit orangeroter Farbe. Gibt beim Kochen mit verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat eine tiefrote Färbung; beim Erkaltenlassen verschwindet die Färbung unter Abscheidung eines blaßgelben, krystallinischen Produkts.

## 3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{19}O_5N$.

1. ***11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Acetonyl-desoxyberberin, Anhydroberberinaceton,** Berberinaceton, Acetonberberin $C_{23}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 525)*. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Neooxyberberinaceton (S. 540) (PYMAN, *Soc.* **99**, 1694). Bildet mit Methyljodid beim Erhitzen oder bei längerer Einw. in der Kälte 16-Methyl-9-acetonyl-desoxyberberin-hydrojodid (S. 540) und Berberiniumjodid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 266).

**12-Methoxy-11-äthoxy-2.3-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, Anhydrohomoberberinaceton,** Homoberberinaceton $C_{24}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Homoberberiniumjodid (S. 514) mit Aceton und alkoh. Kalilauge (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 329). — Krystalle (aus Aceton). F: 159°. — Wird beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Bildung der entsprechenden Homoberberiniumsalze zersetzt.

**14-Chlor-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, Anhydro-[14-chlor-berberin]-aceton,** Chlorberberinaceton $C_{23}H_{22}O_5NCl$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Beim Erhitzen von Chlorberberiniumjodid (S. 515) mit Aceton und alkoh. Kalilauge (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 337). — Gelbliche Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 171°.

**14-Brom-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, Anhydro-[14-brom-berberin]-aceton,** Bromberberinaceton $C_{23}H_{22}O_5NBr$, s. obenstehende Formel (X = Br). *B.* Aus Bromberberiniumjodid analog der vorangehenden Verbindung (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 339). — Gelbliche Krystalle. F: 153°.

2. ***2.3-Dioxy-11.12-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin*** $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2.3-Dimethoxy-11.12-methylendioxy-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Acetonyl-desoxyepiberberin, Anhydroepiberberinaceton** $C_{23}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Epiberberinol-methyläther (S. 517) mit Aceton (PERKIN, *Soc.* **113**, 521). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: ca. 162°.

4. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{22}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-acetonyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Methyl-9-acetonyl-desoxyberberin, Anhydro-[16-methyl-berberin]-aceton** $C_{24}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von Anhydroberberinaceton (S. 539) mit Methyljodid unter Druck auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 266). — Brauner, an der Luft sich rasch veränderner Niederschlag. — $C_{24}H_{25}O_5N + HI$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 251°. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 16-Methyl-tetrahydroberberin (S. 477).

## e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_5N$.

**11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-9-phenacyl-16.17-didehydro-berbin** $C_{26}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-phenacyl-16.17-didehydro-berbin, 9-Phenacyl-desoxyberberin, Anhydroberberinacetophenon** $C_{28}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Erwärmen von Berberiniumsulfat mit Acetophenon, Alkohol und Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 968). Aus Berberinol-methyläther (S. 514) und Acetophenon in Methanol (R., R.). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 140—141°. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser, sofort beim Behandeln mit Säuren in Berberin und Acetophenon.

# 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_6N$.

**7.8-Methylendioxy-4-oxo-3-[4.5-dioxy-2-acetyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-4-oxo-3-[4.5-dimethoxy-2-acetyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Diketotetrahydroanhydrokryptopin** $C_{21}H_{21}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Oxydation von Oxyisoanhydrodihydrokryptopin A (S. 511) mit Kaliumpermanganat in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, *Soc.* **109**, 998). — Warzen. F: ca. 185—190°.

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_6N$.

**11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-acetonyl-berbin** $C_{21}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-oxo-9-acetonyl-berbin, „Neooxyberberinaceton"** $C_{23}H_{23}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei der Oxydation von Anhydroberberinaceton (S. 539) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (PYMAN, *Soc.* **99**, 1694). — Tafeln (aus Alkohol). F: 228—229° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, sonst sehr schwer löslich. Unlöslich in heißer Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Neooxyberberin (S. 521).

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_6N$.

**5'.6'-Dioxy-7.8-methylendioxy-1.3'-dioxo-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin], 7.8-Methylendioxy-3.4(CO)-[4.5-dioxy-benzoylen]-isochinolon-(1)** $C_{17}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-5'.6'-dimethoxy-7.8-methylendioxy-1.3'-dioxo-1.2-dihydro-[indeno-1'.2':3.4-isochinolin], 2-Methyl-7.8-methylendioxy-3.4(CO)-[4.5-dimethoxy-benzoylen]-isochinolon-(1),** „Dehydronorketoanhydrokryptopinsäure" $C_{20}H_{15}O_6N$, siehe nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Norketoanhydrokryptopinsäure (S. 548) mit wasserfreier Ameisensäure (PERKIN, *Soc.* **109**, 851, 988). — Graue Nadeln (aus Eisessig). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beständig gegen siedende verdünnte Alkalilaugen und Säuren.

### d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_6N$.

**7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1-diacetylmethyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{23}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1-diacetylmethyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], Anhydro-[chelerythrin-acetylaceton]** $C_{26}H_{25}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 361. — *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von Chelerythrin (S. 500) mit Acetylaceton und Soda-Lösung (KARRER, *B.* **50**, 218). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Säuren.

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_7N$.

**1.3.7.8-Tetraoxy-4-oxo-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-1.3-dioxy-7.8-dimethoxy-4-oxo-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** („Trioxyanhydromethylberberin") $C_{21}H_{21}O_7N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Aus Anhydromethylberberin (S. 486) beim Kochen mit Methanol unter Luftzutritt (PERKIN, *Soc.* **113**, 747). — Granatrote Prismen (aus Methanol). F: 153—155°. Unlöslich in verd. Salzsäure. Die farblose Lösung in Eisessig färbt sich mit Schwefelsäure orange.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_7N$.

**Lacton der 3(oder 2)-[1.3.6.8.9-Pentaoxy-xanthyl]-pyridin-carbonsäure-(2 oder 3), Phloroglucin-chinolinein** $C_{19}H_{11}O_7N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure und Phloroglucin auf 130—150° (GHOSH, *Soc.* **115**, 1104). — Rote Krystalle (aus Wasser). F: 275—277° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

**6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(1), Norhydrohydrastinin-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-hydrohydrastinin, Hydrastinin-pseudocyanid, „Hydrastinin-cyanid"** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CN)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Hydrastinin und Kaliumcyanid in Gegenwart von Äther (KAUFMANN, *B.* **51**, 120). — Öl. — Bei Behandlung mit Jod-Lösung entsteht Hydrastininjodid.

### 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$.

**1. 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Anilin mit Piperonal und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 244497; *C.* **1912** I, 960; *Frdl.* **10**, 1184). — Hellgelbes bis hellgrünes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol oder Wasser). F: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure.

**Methylester** $C_{18}H_{13}O_4N = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963, 281136; *C.* **1914** II, 182; **1915** I, 178; *Frdl.* **11**, 973; **12**, 717). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°.

**Äthylester** $C_{19}H_{15}O_4N = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure beim Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure, beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension sowie beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Methylhalogenid in Gegenwart von Wasser im geschlossenen Gefäß auf 110—130° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281136; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 717). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

**Phenylester** $C_{23}H_{15}O_4N = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure mit Phenol auf etwa 180° und versetzt allmählich mit Phosphoroxychlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281136; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 717). — Rotgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 186—188°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; schwer löslich in Säuren und Alkalien.

**2-Carboxy-phenylester** $C_{24}H_{15}O_6N = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Gelbe Flocken (aus Alkohol). F: 186° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281136; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 717). Löslich in verd. Alkalien und heißem Alkohol.

**Chinolyl-(8)-ester** $C_{26}H_{16}O_4N_2 = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO_2\cdot C_9H_6N$. Zersetzt sich bei ca. 155° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281136; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 717).

**Chlorid** $C_{17}H_{10}O_3NCl = NC_{16}H_{10}O_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure und Thionylchlorid in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 277438; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 715). — Dunkelrotes, krystallinisches Pulver.

**Amid** $C_{17}H_{12}O_3N_2 = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Ammoniak (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 277438; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 715). — Pulver (aus Benzol). F: 229,5°. Löslich in Eisessig und Essigester, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

**Anilid** $C_{23}H_{16}O_3N_2 = NC_{16}H_{10}O_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Anilin in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281097; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 716). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in heißem Alkohol.

**p-Phenetidid** $C_{25}H_{20}O_4N_2 = NC_{16}H_{10}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und p-Phenetidin in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281097; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 716). — Graubraune Blättchen (aus Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Xylol; schwer löslich in Alkalien.

**4-Carbäthoxy-anilid** $C_{26}H_{20}O_5N_2 = NC_{16}H_{10}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und 4-Amino-benzoesäure-äthylester in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281097; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 716). — Gelbe, körnige Masse (aus Alkohol durch Äther). F: 248°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser; sehr schwer löslich in Alkalien.

**2. 6-Methyl-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{18}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit Piperonal und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281603; *C.* **1915** I, 232; *Frdl.* **12**, 715). — F: 246—247°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

**Methylester** $C_{19}H_{15}O_4N = NC_{16}H_9O_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure-äthylester (S. 542) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281136; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 717). — Krystalle (aus Methanol). F: 154°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

**Äthylester** $C_{20}H_{17}O_4N = NC_{16}H_9O_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Methyl-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure mit Äthylchlorid und Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100—140° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 973). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

**Chlorid** $C_{18}H_{12}O_3NCl = NC_{16}H_9O_2(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 6-Methyl-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure und Thionylchlorid in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281097; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 716). — Krystallinisches Pulver von unscharfem Schmelzpunkt.

**Amid** $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_{16}H_9O_2(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Ammoniak (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 277438; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 715). — Pulver (aus Alkohol). F: 280°.

**p-Toluidid** $C_{25}H_{20}O_3N_2 = NC_{16}H_9O_2(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und p-Toluidin in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281097; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 716). — Gelbliches, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 255—260°. Schwer löslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, leicht in heißem Alkohol.

# B. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_5N$.

**1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{17}O_5N$.**

1. *α-[8-Oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-phenylessigsäure* $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

**α-[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-phenylessigsäure-äthylester, 1-[α-Carbäthoxy-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-phenylessigsäureäthylester]** $C_{22}H_{25}O_5N$ = $H_2C\langle{O \atop O}\rangle C_6H(O \cdot CH_3)\langle{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH[CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot N \cdot CH_3}$ (S. 530). *B.* Aus Kotarnin und Phenylessigsäureäthylester in Alkohol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 367). — **Pikrate.** Aus Methanol krystallisieren zuerst hexagonale Tafeln vom Schmelzpunkt 124—126°, dann Stäbchen vom Schmelzpunkt 138—142°.

**α-[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-phenylessigsäure-nitril, 1-[α-Cyan-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-benzylcyanid]** $C_{20}H_{20}O_3N_2 = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(C_6H_5)\cdot CN]\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 530)*.

*B.* Aus Kotarnin und Benzylcyanid in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 366). — Prismen (aus Essigester). Beginnt bei 135° sich zu zersetzen und schmilzt bei 153—155° zu einer roten Flüssigkeit. Schwer löslich in Alkohol und Methanol. — Zerfällt in heißem Eisessig in die Komponenten.

**{α-[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-phenylessigsäure-äthylester}-hydroxymethylat, 1-[α-Carbäthoxy-benzyl]-hydrokotarnin-hydroxymethylat** $C_{23}H_{29}O_6N =$
$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{23}H_{28}O_5N\cdot I$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Anhydro-[kotarnin-phenylessigsäureäthylester] mit Methyljodid auf dem Wasserbad (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 367). Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 173—174°. Liefert nach Umwandlung in das Chlorid beim Behandeln mit verd. Natronlauge Anhydro-[methylkotarnin-phenylessigsäureäthylester] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 794). — Pikrate. Aus der Lösung in Methanol krystallisieren zuerst Tafeln vom Schmelzpunkt 119—120°, dann krystallmethanolhaltige Tafeln, die das Methanol bei 110—114° abgeben und bei 162—163° schmelzen.

**{α-[2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]-phenylessigsäure-nitril}-hydroxymethylat, 1-[α-Cyan-benzyl]-hydrokotarnin-hydroxymethylat** $C_{21}H_{24}O_4N_2 = H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH(C_6H_5)\cdot CN]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$.

*B.* Man zersetzt das aus Anhydro-[kotarnin-benzylcyanid] und Dimethylsulfat entstehende methylschwefelsaure Salz mit Natronlauge (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **103**, 366). — Farbloses Öl. — Pikrat $C_{21}H_{23}O_3N_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

2. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[4-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[2-nitro-4-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2-Nitro-4-carboxy-benzyl]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(3-nitro-p-toluylsäure)]** $C_{20}H_{20}O_7N_2 =$
$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2126). — Pikrat. Prismen (aus Aceton und Methanol). F: 183—185°.

**Methylester** $C_{21}H_{22}O_7N_2 =$
$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylester und Kotarnin bei 3-stdg. Kochen in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2125). — Fast farblose Krystalle (aus Methyläthylketon und Methanol). F: 146°. Sehr schwer löslich in Methanol. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 163—170°.

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

### Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{11}O_5N$.

1. ***6-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-phenol mit Piperonal und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281603; *C.* **1915** I, 232; *Frdl.* **12**, 715). — Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Alkohol.

2. ***8-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

**8-Methoxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methoxy-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{18}H_{13}O_5N = NC_{16}H_9O_2(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Anisidin mit Piperonal und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 281603; *C.* **1915** I, 232, *Frdl.* **12**, 715). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien.

# 2. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_6N$.

1. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)** $C_{19}H_{15}O_6N$, Formel I.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)-nitril, Berberin-pseudocyanid, „9-Cyan-dihydroberberin"** $C_{21}H_{18}O_4N_2$, Formel II *(S. 530)*. *B.* Aus Berberiniumsulfat-Lösung und Kaliumcyanid (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 966). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Essigester. Die Lösung in Benzol zersetzt sich am Licht.

2. **11.12-Dioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)** $C_{20}H_{17}O_6N$, Formel III.

**11.12-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin-carbonsäure-(9)-nitril, 16-Methyl-berberin-pseudocyanid, „16-Methyl-9-cyan-dihydroberberin"** $C_{22}H_{20}O_4N_2$, Formel IV. *B.* Beim Fällen einer heißen wäßrigen Lösung von 9-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin-hydrochlorid (S. 517) mit Natriumcyanid-Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 243). — Hellgelbe, körnige Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt wasserfrei bei 164—165°.

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_6N$.

**7.8-Dioxy-6′.7′-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1′.2′:3.4-isochinolin]-carbonsäure-(1)** $C_{19}H_{13}O_6N$, Formel V.

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6′.7′-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1′.2′:3.4-isochinolin]-carbonsäure-(1)-nitril, Chelerythrinpseudocyanid, „Chelerythrincyanid"** $C_{22}H_{18}O_4N_2$, Formel VI. *B.* Beim Versetzen einer warmen Lösung von Chelerythrin

(S. 500) in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid-Lösung (KARRER, *B.* **50**, 217). — Täfelchen und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 248—249° (K., *Helv.* **4** [1921], 706), 258° (GADAMER, *Ar.* **258**, 162). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (K., *B.* **50**, 218). Die alkoh. Lösung scheidet beim Kochen mit Silbernitrat sogleich, bei Zimmertemperatur allmählich Silbercyanid ab (K., *B.* **50**, 218). Wird durch konz. Salzsäure bei längerem Kochen unter Rückbildung von Chelerythrin gespalten (K., *B.* **50**, 218).

### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-33}O_6N$.

**7.8-Dioxy-6'.7'-methylendioxy-1-[α-carboxy-benzyl]-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{26}H_{19}O_6N$, Formel I.

I. HO· HO NH CH CH(CO₂H)·C₆H₅ O O CH₂

II. CH₃·O· CH₃·O N·CH₃ CH CH(CN)·C₆H₄·NO₂ O O CH₂

**2-Methyl-7.8-dimethoxy-6'.7'-methylendioxy-1-[4-nitro-α-cyan-benzyl]-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], Anhydro-[chelerythrin-p-nitro-benzylcyanid]** $C_{29}H_{23}O_6N_3$, Formel II. *B.* Man kocht Chelerythrin mit 4-Nitro-benzylcyanid in Alkohol in Gegenwart von Soda-Lösung (KARRER, *B.* **50**, 219). — Gelbliche Krystalle. Unlöslich in Säuren.

## 3. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_7N$.

**Oxy-carbonsäure** $C_{16}H_{13}O_7N$, Formel III, bezw. desmotrope Ammoniumhydroxydform, Formel IV.

**Anhydrid, Berberidinsäure (Berberidsäure)** $C_{16}H_{11}O_6N$, Formel V *(S. 531)*. Zur Konstitution vgl. auch PERKIN, *Soc.* **109**, 836 Anm.

III. H₂C O O CH₂ CH₂ C N CH·OH HC C C·CO₂H CO₂H

IV. H₂C O O CH₂ CH₂ C N OH CH HC C C·CO₂H CO₂H

V. H₂C O O CH₂ CH₂ C N CH + HC C C· (CO·O̅) (CO₂H)

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_7N$.

1. **Oxy-carbonsäure** $C_{18}H_{15}O_7N$, Formel VI, bezw. desmotrope Ammoniumhydroxydform, **Ammoniumbase der Berberrubinsäure**, Formel VII.

VI. H₂C O O CH₂ CH₂ C N CH·OH HC C C·CO₂H CH:CH·CO₂H

VII. H₂C O O CH₂ CH₂ C N OH CH HC C C·CO₂H CH:CH·CO₂H

**Anhydrid, Berberrubinsäure** $C_{18}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Berberrubinon-nitrat beim Erwärmen von Berberrubin (S. 513) mit 25%iger Salpetersäure (FRERICHS, STOEPEL, *Ar.* **251**, 326, 333). — Gelbes, amorphes, nicht völlig nitratfrei zu erhaltendes Pulver. — $C_{18}H_{13}O_6N + HCl$. Goldglänzende Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden. — $C_{18}H_{13}O_6N + HNO_3$. Goldglänzende Krystalle, die durch Wasser hydrolysiert werden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

H₂C O O CH₂ CH₂ C N CH + HC C C· CH:CH· (CO·O̅) (CO₂H)

**2. 11.12.16-Trioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin-carbonsäure-(9)** $C_{22}H_{23}O_7N$, Formel I.

I. II.

**16-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-äthyl-berbin-carbonsäure-(9)-nitril, „16-Oxy-16-methyl-9-äthyl-9-cyan-tetrahydroberberin", „Methyläthylberberinalhydrat-pseudocyanid"** $C_{24}H_{26}O_5N_2$, Formel II. *B.* Beim Versetzen der salzsauren oder essigsauren Lösung von Methyläthylberberinalhydrat (S. 520) mit Kaliumcyanid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 256). — Spieße (aus Chloroform + Alkohol). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Bei Einw. von verd. Salzsäure wird das Methyläthylberberinalhydrat unter Entwicklung von Blausäure zurückgebildet.

**3. 11.12.16-Trioxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-berbin-carbonsäure-(9)** $C_{23}H_{25}O_7N$, Formel III.

III. IV.

**16-Oxy-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-16-methyl-9-propyl-berbin-carbonsäure-(9)-nitril, „16-Oxy-16-methyl-9-propyl-9-cyan-tetrahydroberberin", „Methylpropylberberinalhydrat-pseudocyanid"** $C_{25}H_{28}O_5N_2$, Formel IV. *B.* Aus Methylpropylberberinalhydrat (S. 520) und Kaliumcyanid-Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 263). — Tafeln mit 1 $C_2H_6O$ (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 194°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Durchleiten von Luft Methylpropylberberinalhydrat zurück.

## c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_7N$.

**6.7-Methylendioxy-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6.7-Methylendioxy-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{18}H_{11}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Methylendioxy-isatin mit 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure in Natronlauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 305885; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13**, 828). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen auf hohe Temperatur. Unlöslich in Wasser.

# 4. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[3.4.α-trioxy-2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{17}O_8N$, Formel V.

V. VI.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[α-Oxy-3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-hydrokotarnin** $C_{22}H_{25}O_8N$, Formel VI.

a) Aus l-α-Narkotin dargestellte Form, Narkotinsäure. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Narkotin (S. 556) mit n-Natronlauge unter Zusatz von Alkohol

(Rabe, McMillan, *A.* 377, 243; vgl. Wöhler, *A.* 50, 25). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes scheidet schon langsam beim Aufbewahren, rascher bei Zugabe von Mineralsäuren Narkotin ab. — $NaC_{22}H_{24}O_8N + 5H_2O$. Blättchen. F: 85—87°. Schwer löslich in Wasser.

b) Aus dl-α-Narkotin (α-Gnoskopin) dargestellte Form. *B.* Man erhitzt α-Gnoskopin mit n-Natronlauge unter Zusatz von Alkohol, vertreibt den Alkohol und versetzt mit der berechneten Menge Salzsäure (Rabe, McMillan, *A.* 377, 244). — Hält $1^1/_2$ $H_2O$. Unlöslich in Chloroform. — Geht langsam beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum, rasch beim Erhitzen auf 100° oder beim Behandeln mit heißem Wasser in Gnoskopin über. — Das Natriumsalz ist nur in wäßr. Lösung bekannt; beim Einengen fällt Gnoskopin aus.

## C. Oxy-oxo-carbonsäuren.

**4.5-Dioxy-2-[7.8-methylendioxy-1-oxo-1.2-dihydro-isochinolyl-(3)]-benzoesäure, 7.8-Methylendioxy-3-[4.5-dioxy-2-carboxy-phenyl]-isochinolon-(1)** $C_{17}H_{11}O_7N$, Formel I.

I. HO· HO· CO₂H H C N CO HC O O CH₂

II. CH₃·O· CH₃·O· CO₂H CH₃ C N CO HC O O CH₂

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-isochinolon-(1), „Norketoanhydrokryptopinsäure"** $C_{20}H_{17}O_7N$, Formel II. *B.* Bei der Oxydation von Ketoanhydrokryptopin (S. 536) in Aceton mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur (Perkin, *Soc.* 109, 988). — Nadeln (aus Methanol). Sintert bei 145—150° und schmilzt bei etwa 165°. Leicht löslich in Eisessig; die Lösung färbt sich auf Zusatz von Schwefelsäure braungrün. — Gibt beim Kochen mit Ameisensäure Dehydronorketoanhydrokryptopinsäure (S. 541).

# V. Amine.

## A. Oxy-amine.

### Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

### a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[2.3-dioxo-indolinyl-(1)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2.3-Dioxo-indolinyl-(1)]-hydrokotarnin, Anhydrokotarninisatin** $C_{20}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Kotarnin und Isatin in Methanol (Hope, Robinson, *Soc.* 103, 376). — Orangerote Prismen (aus Aceton). F: 146° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther. — Wird durch verd. Säuren in die Komponenten zerlegt.

H₂C O O CH₂ CH₂ CH N·CH₃ CH₃·O N C₆H₄ CO CO

### b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

**4-Methoxy-2-[6(?)-amino-homopiperonyl]-chinolin, Aminocusparin** $C_{19}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitrocusparin (S. 462) mit Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Troeger, Runne, *Ar.* 249, 203; *Apoth. Ztg.* 25, 989; *C.* 1911 I, 164; T., *P. C. H.* 70 [1929], 231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (T.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigester, Aceton

O·CH₃ N (?)H₂N· ·CH₂·CH₂· O O CH₂

und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther (T., R., *Ar.* **249**, 204). — Läßt sich in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch nitrose Gase (aus $As_2O_3$ + Salpetersäure) diazotieren; die Diazo-Lösung liefert beim Kuppeln mit β-Naphthol einen roten Farbstoff [Nadeln (aus Alkohol); F: 206°] (T., R., *Ar.* **249**, 206). — Gibt in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von sehr verd. Kaliumpermanganat-Lösung eine blaue Färbung (T., R., *Apoth. Ztg.* **25**, 989; *C.* **1911** I, 164). — Zur Zusammensetzung der Salze vgl. T., *P. C. H.* **70** [1929], 231. — $C_{19}H_{18}O_3N_2$ + HCl. Nadeln. Zersetzt sich bei 224° (T., R., *Ar.* **249**, 205; *Apoth. Ztg.* **25**, 989; *C.* **1911** I, 164). — $C_{19}H_{18}O_3N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 231° (T., R.). — $2C_{19}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 248° (T., R.).

# B. Oxo-amine.

## Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

#### 1. Aminoderivat des Cumaranon-benzoxazolin-spirans-(2.2′) $C_{14}H_9O_3N$.

**Cumaranon-[6′-dimethylamino-benzthiazolin]-spiran-(2.2′)** $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. a. FRIES, *A.* **442** [1925], 301. — *B.* Bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf 2-[4-Dimethylamino-anilino]-2-mercapto-3-oxo-cumaran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 246) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, *B.* **47**, 1642). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 175° (F., H., SCH.). Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (F., H., SCH.). — Wird durch alkoh. Kalilauge in Salicylsäure und 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol gespalten. Liefert beim Erhitzen mit Methanol und Methyljodid im Rohr auf 100° ein Jodmethylat $C_{17}H_{17}O_2N_2IS$ (gelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser) (F., H., SCH.). — $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ + HCl. Gelb. Leicht hydrolysierbar (F., H., SCH.).

#### 2. Aminoderivate des [6-Methyl-cumaranon]-benzoxazolin-spirans-(2.2′) $C_{15}H_{11}O_3N$.

**[6-Methyl-cumaranon]-[6′-dimethylamino-benzthiazolin]-spiran-(2.2′)** $C_{17}H_{16}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. a. FRIES, *A.* **442** [1925], 301. — *B.* Bei der Oxydation von 2-[4-Dimethylamino-anilino]-2-mercapto-3-oxo-6-methyl-cumaran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 259) in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, *B.* **47**, 1644). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 197° (F., H., SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 170—180° 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol (F., H., SCH.). Liefert ein Jodmethylat $C_{18}H_{19}O_2N_2IS$ (goldglänzende Blättchen aus Wasser) (F., H., SCH.).

**[6-Methyl-cumaranon]-[3′-acetyl-6′-dimethylamino-benzthiazolin]-spiran-(2.2′)** $C_{19}H_{18}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C{<}^{N(CO\cdot CH_3)}_{S}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [6-Methyl-cumaranon]-[6′-dimethylamino-benzthiazolin]-spiran-(2.2′) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, *B.* **47**, 1644). — Krystallisiert aus Alkohol in gelbroten Blättchen oder tiefroten Nadeln; die Blättchen gehen nach einigem Stehen in die Nadeln über. Beide Formen schmelzen bei 155°.

### b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

**Lacton der 3-[3.6-Bis-dimethylamino-9-oxy-xanthyl]-pyridin-carbonsäure-(2), [3-Dimethylamino-phenol]-chinolinein** $C_{23}H_{21}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure mit 3-Dimethylamino-phenol auf 120—150° (GHOSH, *Soc.* **115**, 1105). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—151° (Zers.). Die alkoh. Lösung fluoresciert rotviolett, die Fluorescenz ist stärker in Eisessig oder alkoh. Salzsäure.

# VI. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die sich vom Typus R·N:NH ableiten lassen.)

## Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

## Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

### 1. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

**16-Benzolazo-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-äthyl-16.17-dihydro-berbin, 16-Benzolazo-9-äthyl-desoxyberberin, „16-Benzolazo-9-äthyl-dihydro-berberin"** $C_{28}H_{27}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat-Lösung auf 9-Äthyl-desoxyberberin in 50%iger Essigsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 9). — Tiefrote Säulen (aus Chloroform + Alkohol). F: 216°.

### 2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

**16-Benzolazo-11.12-dimethoxy-2.3-methylen-dioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 16-Benzol-azo-9-benzyl-desoxyberberin, „16-Benzolazo-9-benzyl-dihydroberberin"** $C_{33}H_{29}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazo-niumsulfat-Lösung auf 9-Benzyl-desoxyberberin in 50%iger Essigsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 6). — Dunkelrote Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. — Bei kurzem Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man 9-Benzyl-desoxyberberin, bei längerem Kochen daneben 9-Benzyl-tetrahydroberberin, bei der elektrolytischen Reduktion 9-Benzyl-tetrahydroberberin und Pseudo-9-benzyl-tetrahydro-berberin (S. 505). — Hydrochlorid. Gelbrote Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 146° unter Aufblähen. Stark lichtempfindlich. Färbt sich am Licht dunkelrot. — Sulfat. Gelbrote Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180° unter Aufblähen. Stark lichtempfindlich. Färbt sich am Licht dunkelrot.

**16-Benzolazo-8-methyl-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd, 16-Benzolazo-8-methyl-9-benzyl-dihydroberberinium-hydroxyd** $C_{34}H_{33}O_5N_3 = (HO)(CH_3)NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{34}H_{32}O_4N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 16-Benzolazo-9-benzyl-desoxyberberin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 7). Rote Täfelchen (aus Alkohol + Chloroform). Zersetzt sich bei 213°.

**16-α-Naphthalinazo-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 16-α-Naphthalinazo-9-benzyl-desoxyberberin, „16-α-Naphthalin-azo-9-benzyl-dihydroberberin"** $C_{37}H_{31}O_4N_3 = NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin in essigsaurer Lösung und α-Naphthalindiazoniumchlorid-Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 10). — Dunkelbraune, grünschimmernde Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in Chloroform mit dunkelroter Farbe, schwer in Alkohol.

**16-β-Naphthalinazo-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin, 16-β-Naphthalinazo-9-benzyl-desoxyberberin, „16-β-Naph-thalinazo-9-benzyl-dihydroberberin"** $C_{37}H_{31}O_4N_3 = NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin in essigsaurer Lösung und β-Naphthalindiazoniumchlorid-

Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 11). — Dunkelrotes, amorphes Pulver. — $C_{37}H_{31}O_4N_3 + H_2SO_4$. Rotgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen dunkler und zersetzt sich bei 191° unter Aufblähen.

**[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 16⟩-[11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 16⟩-[9-benzyl-desoxyberberin]** $C_{33}H_{29}O_7N_3S = NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin in 50%iger Essigsäure und diazotierter Sulfanilsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 9). — Rötlichgelbe Spieße (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 274° unter Aufblähen. Färbt sich am Licht rot.

**Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 16⟩-11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin], Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 16⟩-9-benzyl-desoxyberberin]** $C_{66}H_{56}O_8N_6 = [NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin in essigsaurer Lösung und diazotiertem Benzidin (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 12). — Braunschwarzes, amorphes Pulver (aus Alkohol + Chloroform). Sintert oberhalb 180°; beginnt oberhalb 200° zu schmelzen. Die Lösung in Chloroform ist intensiv violettrot, die Lösung in verd. Essigsäure blutrot.

**[Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 16⟩-[11.12-dimethoxy-2.3-methylendioxy-9-benzyl-16.17-didehydro-berbin], [Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 16⟩-[9-benzyl-desoxyberberin]** $C_{33}H_{30}O_7N_3As = NC_{25}H_{18}O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 9-Benzyl-desoxyberberin in verd. Essigsäure und diazotierter Arsanilsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 12). — Rotgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Ist bei 275° noch nicht geschmolzen. Die Lösungen in Soda-Lösung und Ammoniak sind tiefrot. — Natriumsalz. Tiefrotes, krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe.

# 19. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 3 O, 1 N).

## I. Stammkerne.

**3.4-Methylendioxy-zimtaldehydisoxim** $C_{10}H_9O_3N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH{<}_{O}{>}NH$.

**N-Phenyl-3.4-methylendioxy-zimtaldehydisoxim** $C_{16}H_{13}O_3N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH{<}_{O}{>}N\cdot C_6H_5$ s. Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 670.

## II. Oxo-Verbindungen.

### A. Monooxo-Verbindungen.

#### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

**2-Oxo-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-oxazolidin, 5-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-oxazolidon-(2)** $C_{10}H_9O_4N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot \overset{H_2C\text{---}NH}{HC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus β-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-hydracrylsäure-hydrazid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 752) durch Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure und Erwärmen des entstandenen Azids mit Benzol (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — F: 122—123°.

**3-Methyl-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-oxazolidon-(2)** $C_{11}H_{11}O_4N = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot \overset{H_2C\text{---}N\cdot CH_3}{HC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus 5-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-oxazolidon-(2) durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — F: 108—109°. — Gibt bei Einw. von konz. Salzsäure in der Kälte Adrenalinmethylenäther (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 773).

#### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

**6-Oxo-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{15}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4{<}^{CO\text{---}O}_{NH\text{---}CH\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2}$

**3-Acetyl-6-oxo-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin** $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_4{<}^{CO\text{---}O}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2}$. *B.* Beim Kochen von Piperonylidenanthranilsäure mit Acetanhydrid in Xylol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 585). — Krystalle. F: 126°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther.

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

### Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_4N$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-4-piperonyliden-isoxazolin, 3-Phenyl-4-piperonyliden-isoxazolon-(5)*** $C_{17}H_{11}O_4N = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\text{—}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$ *(S. 541)*. Beim Sättigen einer Suspension in Benzol oder Chloroform mit Chlorwasserstoff bei —10° entsteht ein unbeständiges, dunkelrotes, krystallinisches Hydrochlorid (A. MEYER, *C. r.* **156**, 715; *A. ch.* [9] **1**, 275). — $C_{17}H_{11}O_4N + SnCl_4$. Dunkelrote Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 160° (M., *C. r.* **156**, 716; *A. ch.* [9] **1**, 278). Wird an feuchter Luft oder beim Befeuchten mit Alkohol oder Äther gelb, beim Trocknen wieder dunkelrot.

2. ***5-Oxo-2-phenyl-4-piperonyliden-oxazolin, 2-Phenyl-4-piperonyliden-oxazolon-(5)*** $C_{17}H_{11}O_4N = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\text{—}N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$.

**2-Phenyl-4-[6-nitro-piperonyliden]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-piperonal und Hippursäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2403; vgl. OBERLIN, *Ar.* **1925**, **644** Anm. 10). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (B., P., R.), 197—198° (O.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure [6-Nitro-piperonyliden]-hippursäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 757) (B., P., R.).

[Formel: $H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}$ Benzolring mit $\cdot NO_2$ und $—CH{=}C\text{—}N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$]

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_5N$.

**2.4-Dioxo-5-piperonyliden-oxazolidin** $C_{11}H_7O_5N = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\cdot O\cdot CO$ (OC—NH).

**2.4-Dioxo-5-piperonyliden-thiazolidin** $C_{11}H_7O_4NS = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CO$ (OC—NH). *B.* Aus 2.4-Dioxo-thiazolidin und Piperonal bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Eisessig (KUČERA, *M.* **35**, 142). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 249°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Äther. — Kaliumsalz. Feine Nadeln. Schmilzt nicht bis 295°. Löslich in Eisessig mit gelber Farbe, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**4-Oxo-2-imino-5-piperonyliden-thiazolidin, 5-Piperonyliden-pseudothiohydantoin** $C_{11}H_8O_3N_2S = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot C:NH$ (OC—NH) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Pseudothiohydantoin und Piperonal in Gegenwart von Natronlauge (STIEGER, *M.* **37**, 652). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 215°. Löslich in Eisessig und Äthylbenzoat, sehr schwer löslich oder unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

**3-Isobutyl-5-piperonyliden-rhodanin** $C_{15}H_{15}O_3NS_2 = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS$ ($OC\text{—}N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$). *B.* Aus N-Isobutyl-rhodanin und Piperonal in siedendem Eisessig (NÄGELE, *M.* **33**, 948). — Gelbe Krystalle. F: 122°.

**3-Isoamyl-5-piperonyliden-rhodanin** $C_{16}H_{17}O_3NS_2 = H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS$ ($OC\text{—}N\cdot C_5H_{11}$). *B.* Aus N-Isoamyl-rhodanin und Piperonal in siedendem Eisessig (STIEGER, *M.* **37**, 639). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

**3-Phenyl-5-piperonyliden-rhodanin** $C_{17}H_{11}O_3NS_2$ = $H_2C<_O^O>C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS$ / $OC—N\cdot C_6H_5$ (S. 542). Gibt beim Kochen mit Natriumisoamylat-Lösung 3.4-Methylendioxy-α-mercapto-zimtsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 757) und Phenylsenföl (ANDREASCH, *M.* **39**, 426).

**5-Piperonyliden-rhodanin-[α-propionsäure]-(3)** $C_{14}H_{11}O_5NS_2$ = $H_2C<_O^O>C_6H_3\cdot CH:C\cdot S\cdot CS$ / $OC—N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Rhodanin-N-[α-propionsäure] und Piperonal in siedendem Eisessig (ANDREASCH, *M.* **31**, 792). — Gelbe bis orangegelbe Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 197—199°.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_5N$.

**5-Oxo-2-phenyl-4-[3.4-carbonyldioxy-benzal]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[3.4-carbonyldioxy-benzal]-oxazolon-(5)** $C_{17}H_9O_5N$ = $OC<_O^O>C_6H_3\cdot CH:C—N$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4-Carbonyldioxy-benzaldehyd und Hippursäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FUNK, *Soc.* **99**, 555; vgl. ERLENMEYER, *A.* **337**, 267). — Gelbe Tafeln. F: ca. 238° (F.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F.). — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad α-Benzamino-3.4-dioxy-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 486) (F.).

# C. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: $H_2C<_O^O>$ Isochinolinring mit $CH_2$, $CH_2$, $N\cdot R$, $CH$, $R\cdot O$; Phthalidyl $O<_{CO}^{CH}>C_6H_4$]

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[Phthalidyl-(3)]-hydrokotarnin, Anhydrokotarninphthalid** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Durch Kondensation von Kotarnin mit Phthalid in siedendem Methanol oder mit N-Nitroso-phthalimidin in Alkohol erst in der Kälte, zuletzt bei Siedetemperatur (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1163). Beim Behandeln von Anhydro-[kotarnin-(6-hydrazino-phthalid)] (S. 561) mit Kupfersulfat in verd. Essigsäure (H., R., *Soc.* **99**, 1164). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 201—202°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Kotarnin und Phthalaldehydsäure. Löst sich in alkoh. Kalilauge; die Lösung bleibt bei Zusatz von Salzsäure klar und scheidet erst nach Zusatz von Ammoniak wieder Anhydrokotarninphthalid aus. — Hydrochlorid. Wasserhaltige Tafeln (aus Wasser). Gibt bei 120° Krystallwasser ab und schmilzt bei 231—232° unter Rotfärbung. — $2C_{20}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Fast farbloser, amorpher Niederschlag. — Pikrat $C_{20}H_{19}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 202—203°.

Zur Frage der Existenz eines stereoisomeren Anhydrokotarninphthalids (F: ca. 180°) vgl. HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1165.

**Hydroxymethylat des Anhydrokotarninphthalids** $C_{21}H_{23}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $H_2C<_O^O>C_6H(O\cdot CH_3)<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH—N(CH_3)_2\cdot OH}$ ; $O<_{CO}^{CH}>C_6H_4$]

*B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Anhydrokotarninphthalid mit überschüssigem Methyljodid (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1168). — Die durch Umsetzen des Jodids mit Silberchlorid und Natronlauge erhältliche Ammoniumbase gibt beim Kochen mit Wasser 6′-Methoxy-4′.5′-methylendioxy-2′-[β-dimethylamino-äthyl]-desoxybenzoin-carbonsäure-(2). — Jodid. Prismen (aus Methanol). F: 207° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-jod-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-(6-jod-phthalid)]** $C_{20}H_{18}O_5NI$, Formel I. *B.* Aus Anhydro-[kotarnin-(6-amino-phthalid)] (S. 560) durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid-Lösung (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1161). — Tafeln (aus Methanol). F: 173°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Methanol und Äther.

I. [Strukturformel: $H_2C\langle O_2 \rangle$, $CH_3 \cdot O$, $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $N \cdot CH_3$, $CH$, $O$, $CO$, $I$] II. [Strukturformel: $H_2C\langle O_2 \rangle$, $CH_3 \cdot O$, $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $N \cdot CH_3$, $CH$, $O$, $CO$, $NO_2$]

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-nitro-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-(6-nitro-phthalid)]** $C_{20}H_{18}O_7N_2$, Formel II. *B.* Aus Kotarnin und 6-Nitro-phthalid in siedendem Alkohol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1157). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 176—177° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Essigester und Äther. — Die Lösung in Eisessig wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und scheidet auf Zusatz von Ammoniak die unveränderte Base aus; beim Kochen mit Eisessig erfolgt Spaltung in Kotarnin und 6-Nitro-phthalid. Reagiert sehr schwer mit Methyljodid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird auf Zusatz einer Spur Salpetersäure blutrot. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Aceton + Methanol). F: 159—161°.

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**6.7-Methylendioxy-1-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Strukturformel: $H_2C\langle O_2 \rangle$, $CH_2$, $CH_2$, $CH$, $N \cdot R$, $CH$, $O$, $CO$, $O \cdot R$, $O \cdot R$]

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Hydrastin** $C_{21}H_{21}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 544)*. *V.* Hydrastin findet sich auch in oberirdischen Teilen von Hydrastis canadensis (MAYRHOFER, *C.* **1914** II, 736; WASICKY, JOACHIMOWITZ, *Ar.* **255**, 504). Hydrastin-Gehalt einzelner Teile der Hydrastin-Pflanze: W., J. — Isolierung aus Hydrastis-Wurzel: E. SCHMIDT, *C.* **1919** III, 638. — Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **24** I, 141. Bei 15° lösen 100 g Äther 0,44—0,49 g, 100 g Petroläther (Kp: 40—60°) 0,0044 g, 100 g Benzol 5,6 g Hydrastin (DÁVID, *Pharm. Post* **48** [1915], 1). $[\alpha]_D$: —49,8° (absol. Alkohol; c = 0,3), —12,5° (97%iger Alkohol; c = 0,4), ca. 0° (95%iger Alkohol; c = 0,4), +30,0° (93%iger Alkohol; c = 0,2), +115,0° (50%iger Alkohol; c = 0,2), —85,0° (Aceton; c = 4), +100,0° (50%iges Aceton; c = 0,2), —63,8° (Chloroform; c = 2) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1334, 1336). Drehungsvermögen verschiedener Salze des Hydrastins: C., R. — Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von 4-Nitrophenylpropiolsäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 196; mit Hilfe von Pikrolonsäure: MAYRHOFER, *C.* **1914** II, 736; durch Oxydation mit Salpetersäure und Überführung in die Kaliumpermanganat-Verbindung des Hydrastinins: G., *Fr.* **51**, 198. Zur gravimetrischen Bestimmung in Hydrastis-Extrakt vgl. RUPP, *C.* **1910** I, 206.

$C_{21}H_{21}O_6N + HCl$. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung und die physiologische Wirkung der wäßr. Lösung: TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 114. $[\alpha]_D$ (berechnet auf Hydrastin): +158,0° (Wasser; c = 2), +197° (50%iger Alkohol; c = 1,6) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1334). — Saures Tartrat. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416.

**Hydrastin-hydroxymethylat** $C_{22}H_{25}O_7N$, Formel III bezw. IV bezw. V („Oxybetain aus Hydrastin") *(S. 545)*. F: 242°; $[\alpha]_D^{16}$: +142,2° (99%iger Alkohol; c = 1) (RABE, MCMILLAN, *A.* **377**, 251). — Das Chlorid gibt beim Kochen mit Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat die freie Base und Methylhydrastein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 797). Bei längerem Schütteln einer wäßr. Lösung des Chlorids mit überschüssigem Silberoxyd entsteht desMethylhydrastin *(Hptw. Bd. XIX, S. 430)*.

III. $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH—N(CH_3)_2 \cdot OH}$ ; $O{<}^{CH}_{CO}{>}C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$

IV. $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2}_{CH(OH) \cdot CH}$ ; $O{<}^{CH}_{CO}{>}C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$

V. $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH—N^+(CH_3)_2}$ ; $CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot \bar{O}$

# 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

## Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_7N$.

### 1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_7N$.

1. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_7N$, Formel I.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{22}H_{23}O_7N$, Formel II.

I. II.

a) ***l-α-Narkotin,*** gewöhnlich schlechthin als ***Narkotin*** bezeichnet, $C_{22}H_{23}O_7N$, Formel II *(S. 547)*. *V.* Narkotin-Gehalt von Mohnpflanzen verschiedener Altersstufen und Verteilung des Narkotins auf die einzelnen Teile der Mohnpflanze: Kerbosch, *Ar.* **248**, 556, 558, 561. Über den Narkotin-Gehalt verschiedener Opiumsorten vgl. Straub, *Bio. Z.* **41**, 420 Anm. 2. — *B.* Bei der optischen Spaltung von dl-α-Narkotin (α-Gnoskopin, S. 558) mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure oder α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 789, 791). — Brechungsindices der Krystalle: K., *Ar.* **248**, 548. F: 175° (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 789; Starinkewitsch, Tammann, *Ph. Ch.* **85**, 576). Über instabile Krystallmodifikationen, die bei der Erstarrung der unterkühlten Schmelze auftreten, vgl. Gaubert, *C. r.* **156**, 1162. Abkühlungskurve der unterkühlten Schmelze: Kremann, Schniderschitz, *M.* **35**, 1424. Ist unter 10 mm Druck sublimierbar (Eder, *C.* **1913** II, 91). Kondensation von unterkühlten Dämpfen: St., T., *Ph. Ch.* **85**, 576. 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 20° 1,04 Tle. Narkotin (Gori, *C.* **1914** I, 1378). Bei 15° löst sich 1 Tl. Narkotin in 19,42 Tln. Trichloräthylen (Wester, *Pharm. Weekbl.* **51** [1914], 1444). Bei 15° lösen 1000 cm³ wasserfreies Aceton 41,96 g, 1000 cm³ eines Gemisches aus gleichen Vol. Aceton und Wasser 0,70 g, 1000 cm³ Wasser 0,10 g Narkotin (Guérin, *C.* **1913** II, 54). Bei 20° lösen je 100 Tle. Anilin 25, Pyridin 2,3, Piperidin 1,7 und Diäthylamin 0,4 Tle. Narkotin (Scholtz, *Ar.* **250**, 423). Konduktometrische Titration mit Kieselwolframsäure: Dutoit, Meyer-Lévy, *J. Chim. phys.* **14**, 359.

Narkotin gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° im Rohr α-Gnoskopin, Mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) und Hydrokotarnin (S. 454) (Rabe, McMillan, *B.* **43**, 803; *A.* **377**, 247). Bei 8-tägigem Kochen mit verd. Alkohol erhält man α-Gnoskopin und geringe Mengen Nornarcein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 797), Kotarnin und Mekonin (R., McM., *B.* **43**, 801). Bleibt beim Erhitzen mit 1n-Salzsäure auf 98° im wesentlichen unverändert; erst bei 30-stdg. Erhitzen bilden sich Spuren Nornarcein (R., *B.* **45**, 2931). Beim Kochen von Narkotin mit verd. Schwefelsäure entstehen Spuren von Kotarnin und Mekonin (R., McM., *A.* **377**, 246). {Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure α-Gnoskopin .... (Rabe, *B.* **40**, 3283)}; bei längerem Kochen nehmen die Ausbeuten an Nornarcein, Mekonin und Kotarnin auf Kosten des α-Gnoskopins zu (R., McM., *A.* **377**, 245; R., *B.* **45**, 2931). α-Gnoskopin, Nornarcein und Mekonin entstehen auch beim Kochen von Narkotin mit Barytwasser (R., McM., *A.* **377**, 246). Narkotin gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in 30%iger Schwefelsäure Tetrahydronarkotin (S. 522) (Finzi, Freund, *B.* **45**, 2328); Hydrodesoxynarkotin (S. 557), das nach Hammel (Dissert. [Erlangen 1910], S. 30; vgl. a. Fi., Fr., *B.* **45**, 2332) bei der elektrolytischen Reduktion von Narkotin entsteht, konnten Finzi, Freund nicht wieder erhalten. Gibt mit Natrium bezw. Kalium in siedendem Benzol eine Natrium- bezw. Kaliumverbindung (S. 557) (Rakshit, *Soc.* **113**, 467). Liefert bei der Einw. von 35%iger Formaldehyd-Lösung und ca. 75%iger Schwefelsäure in der Kälte Methylendinarkotin (Syst. No. 4669) (Fr., Fleischer, *B.* **45**, 1179; Fr., D. R. P. 245622; *C.* **1912** I, 1408; *Frdl.* **10**, 1210). Bei der Einw. von Opiansäure und ca. 70%iger Schwefelsäure in der Kälte entstehen α- und β-Opianylnarkotin (S. 570) (Fr., Fl., *B.* **45**, 1175).

Über die physiologischen Wirkungen des Narkotins vgl. noch Straub, *Bio. Z.* **41**, 423; Caesar, *Bio. Z.* **42**, 318; Meissner, *Bio. Z.* **54**, 399; Barth, *Ar. Pth.* **70**, 274; Trendelenburg, *Ar. Pth.* **81**, 116. Einw. auf die Keimung von Samen: Sigmund, *Bio. Z.* **62**, 312.

Narkotin gibt bei Gegenwart von Schwefelsäure mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine orangerote Färbung (Wasicky, *Fr.* **54**, 394), mit Furfurol, 5-Oxymethyl-furfurol und Saccharose violette, mit l-Rhamnose und 5-Methyl-furfurol rotbraune Färbungen (Middendorp, *R.* **38**, 65). Nachweis neben anderen Opium-Alkaloiden: Kerbosch, *Ar.* **248**, 550.

**Salze des Narkotins.**

$C_{22}H_{23}O_7N + HCl + aq$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser; die wäßr. Lösung scheidet langsam Narkotin aus (RABE, MCMILLAN, *A.* **377**, 242). — $NaC_{22}H_{22}O_7N$(?). *B.* Aus Narkotin und Natrium in siedendem Benzol (RAKSHIT, *Soc.* **113**, 467). Rötlichgelbes Pulver. Löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Äther. Löst sich in Wasser mit gelblicher Farbe. Gibt beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung oder beim Auflösen in Ammoniumchlorid-Lösung Narkotin. — $K_2C_{22}H_{21}O_7N$(?). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RAKSHIT, *Soc.* **113**, 468). Hellgelbes Krystallpulver. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Bei der Einw. von Ammoniumchlorid-Lösung entsteht ein amorphes, bei 160° schmelzendes Produkt. — $6C_{22}H_{23}O_7N + Hg(NO_3)_2$(?) (RÂY, *Soc.* **111**, 508). — Verbindung mit Benzaldehyd und Schwefeldioxyd $C_{22}H_{23}O_7N + C_7H_6O + SO_2$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 80° (M. MAYER, *G.* **40** II, 412). — Verbindung mit Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{22}H_{23}O_7N + C_7H_6O + H_2SO_3$. Krystallpulver. F: 70° (unter teilweiser Zersetzung) (M., *G.* **40** II, 410). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{23}O_7N + C_{10}H_{15}O_4BrS + C_4H_8O_2$. Nadeln (aus Essigester). Schmilzt lufttrocken bei 80—90°, über Schwefelsäure getrocknet bei 110—120° unter Gasentwicklung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99**, 789). $[\alpha]_D$: +100,7° (Chloroform; c = 2). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{23}O_7N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Essigester). F: 180—185° (P., Ro., *Soc.* **99**, 791). $[\alpha]_D$: +29,0° (Chloroform; c = 3). — Salz des 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenols $C_{22}H_{23}O_7N + C_8H_6O_8N_4$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 197). Gelbe Nadeln. F: 193° bis 194° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **97**, 452; vgl. ME., REVERDIN, *Soc.* **103**, 1486).

**Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Narkotin.**

Narkotinsäure $C_{22}H_{25}O_8N$ *(vgl. S. 549)* s. S. 547.

Hydrodesoxynarkotin $C_{22}H_{25}O_6N$. Besitzt vielleicht die nebenstehende Konstitution. — *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Narkotin an Bleikathoden in 25%iger Schwefelsäure (HAMMEL, Dissert. [Erlangen 1910], S. 30; FINZI, FREUND, *B.* **45**, 2332); konnte bei späteren Versuchen nicht wieder erhalten werden (F., F., *B.* **45**, 2323). — Prismen (aus Alkohol). F: 126° (H.; F., F.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol und in warmem Ligroin (F., F.). — Reagiert bei 105° nicht mit Benzoesäureanhydrid (F., F.). Gibt ein amorphes Jodmethylat (F., F.).

[l-α-Narkotin]-hydroxymethylat („Oxybetain aus Narkotin") $C_{23}H_{27}O_8N$ = $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2\text{———}CH_2}_{CH[C_6H_3O_2(O\cdot CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 555) *(S. 549)*. *B.* Das methylschwefligsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Narkotin mit Dimethylsulfit und Methanol im Rohr auf 100° (GERBER, D. R. P. 228247; *C.* **1910** II, 1695; *Frdl.* **10**, 1212). — Die wäßr. Lösung der durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid und mit Silberoxyd erhaltenen freien Base gibt beim Aufbewahren oder beim Eindampfen Narcein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 797) (RABE, MCMILLAN, *A.* **377**, 254). Narcein entsteht auch beim Kochen des Chlorids mit Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (R., McM., *A.* **377**, 256) und beim Behandeln des methylschwefligsauren Salzes mit kalter Natronlauge (G.). Bei Zusatz von Natronlauge zu wäßr. Lösungen der freien Base oder des Chlorids bei gewöhnlicher Temperatur entsteht des-Methylnarkotin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 821) (R., McM., *A.* **377**, 256, 257). — Chloroplatinat $2C_{23}H_{26}O_7N\cdot Cl + PtCl_4$ *(vgl. S. 549)*. Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol) (G.). — Methylschwefligsaures Salz. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther (G.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{23}H_{26}O_7N\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Nadeln. F: ca. 231° (Zers.) (R., McM., *B.* **43**, 803). Sehr schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +101,0° (absol. Alkohol; c = 2,5).

b) ***d-α-Narkotin*** $C_{22}H_{23}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der optischen Spaltung von α-Gnoskopin (S. 558) mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure oder α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure in wäßr. Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99**, 789, 791). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. $[\alpha]_D$: +199,9° (Chloroform; c = 2,5). Ist in saurer Lösung linksdrehend. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{23}O_7N + C_{10}H_{15}O_4BrS$ (optisch nicht einheitlich). Prismen (aus Essigester).

Schmilzt bei 170—185°. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure. Krystalle (aus Essigester). Schmilzt lufttrocken bei 80—90°. $[\alpha]_D$: —97,2° (Chloroform; c = 3,3).

c) ***dl-α-Narkotin, α-Gnoskopin***, gewöhnlich schlechthin als ***Gnoskopin*** bezeichnet, $C_{22}H_{23}O_7N$, s. nebenstehende Formel *(S. 550)*. *V.* Das Vorkommen in Opium ist vermutlich durch Racemisierung von Narkotin im Lauf der Aufarbeitung zu erklären (Rabe, McMillan, *B.* **43**, 804; *A.* **377**, 233). — *B.* Aus gleichen Teilen d-α-Narkotin und l-α-Narkotin in heißer alkoholischer Lösung (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 790). Aus l-α-Narkotin beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130° (Ra., McM., *A.* **377**, 247), beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 175°, beim Kochen mit verd. Alkohol (Ra., McM., *B.* **43**, 801) und beim Kochen mit Barytwasser (Ra., McM., *A.* **377**, 246). Zur Bildung beim Kochen von l-α-Narkotin mit verd. Essigsäure (Ra., *B.* **40**, 3283) vgl. Ra., McM., *A.* **377**, 245. Bei 14-tägigem Erhitzen von β-Gnoskopin (S. 559) mit verd. Alkohol im Rohr auf 100° (Hope, Ro., *Soc.* **105**, 2101). In geringer Menge aus Kotarnin und Mekonin beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder besser bei 6-stdg. Kochen oder bei längerem Aufbewahren in Methanol (P., Ro., *Soc.* **99**, 781, 782). — Schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Chloroform (Ra., McM., *B.* **43**, 802). — Läßt sich mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure oder α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure in l- und d-α-Narkotin zerlegen (P., Ro., *Soc.* **99**, 788, 791). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° Mekonin und Hydrokotarnin (Ra., McM., *B.* **43**, 803). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 100° Kotarnin (Ra., McM., *B.* **43**, 803). — $C_{22}H_{23}O_7N + HCl$. Nadeln. F: 238° (Zers.) (Ra., McM., *B.* **43**, 802), 238—241° (H., Ro., *Soc.* **105**, 2099). Schwer löslich in Alkohol; wird durch Wasser rasch hydrolysiert (Ra., McM., *A.* **377**, 242). — Pikrat. Gelb. F: 185° (Ra., McM., *B.* **43**, 802). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{23}O_7N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 190°; $[\alpha]_D$: +20,2° (Chloroform; c = 2) (P., Ro., *Soc.* **99**, 790). — Salz der α-Brom-[dl-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{23}O_7N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Essigester). F: 189° (P., Ro., *Soc.* **99**, 792). Schwer löslich in Essigester. — Pikrolonat. Gelbbraun. F: 232° (Zers.) (Ra., McM., *B.* **43**, 802).

**α-Gnoskopin-hydroxymethylat** $C_{23}H_{27}O_8N$ = $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH[C_6H_3O_2(O\cdot CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 555) *(S. 550)*. — Jodid $C_{23}H_{26}O_7N\cdot I + 2H_2O$. Prismen. Wird über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd im Vakuum wasserfrei und zerfällt zu einem Pulver. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 210—212° (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 783). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{23}H_{26}O_7N\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Läßt sich durch Abkühlen der übersättigten wäßrigen Lösung in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zerlegen (Rabe, McMillan, *B.* **43**, 804).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-chlor-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Chlor-α-gnoskopin** $C_{22}H_{22}O_7NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Kotarnin und 4-Chlormekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) in siedendem Methanol (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 785). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Sehr schwer löslich in Methanol, leichter in Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Salpetersäure blutrot. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: ca. 201°. Schwer löslich in heißem Alkohol und in kaltem Methyläthylketon.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-brom-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Brom-α-gnoskopin** $C_{22}H_{22}O_7NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Kotarnin und 4-Brom-mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) in siedendem Methanol (Perkin, Robinson, *Soc.* **99**, 786). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (unter Rotfärbung). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und Äthylacetat, schwer in Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Methyläthylketon + Methanol). F: 206°.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-jod-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Jod-α-gnoskopin** $C_{22}H_{22}O_7NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Kotarnin und 4-Jod-mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) in siedendem Methanol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99**, 787). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°.

**[Jod-α-gnoskopin]-hydroxymethylat** $C_{23}H_{26}O_8NI$ =

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{---------} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2I(O\cdot CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$$ bezw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 555). — Jodid. *B.* Beim Kochen von Jod-α-gnoskopin mit überschüssigem Methyljodid (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99**, 787). Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 190—195°. Die beim Behandeln mit Silberchlorid und Alkali entstehende freie Base liefert beim Kochen mit Wasser eine bei 240° (Zers.) schmelzende Substanz.

d) ***dl-β-Narkotin, β-Gnoskopin*** $C_{22}H_{23}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Jod-β-gnoskopin (s. u.) beim Behandeln mit Aluminiumamalgam in siedendem Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2099). Durch Einw. von Kupferacetat auf Hydrazino-β-gnoskopin (S. 562) in essigsaurer Lösung (H., R., *Soc.* **105**, 2098). — Prismen (aus Alkohol). F: 180°. — Geht bei 14-tägigem Erhitzen mit verd. Alkohol im Rohr auf 100° teilweise in α-Gnoskopin (S. 558) über. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Kotarnin und Opiansäure. Bei anhaltendem Kochen mit verd. Essigsäure entstehen geringe Mengen Nornarcein. Die Dimethylsulfat-Verbindung liefert beim Kochen mit Kalilauge Narcein. — Hydrochlorid. Lösungsmittelhaltige Prismen (aus konz. Salzsäure oder Eisessig). Schmilzt lufttrocken bei 86—88°, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 224—226°. — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 199—201° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-jod-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Jod-β-gnoskopin** $C_{22}H_{22}O_7NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Amino-β-gnoskopin (S. 561) durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Umsetzen mit Kaliumjodid (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2097). — Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in siedendem Methanol β-Gnoskopin. — Pikrat. Gelbe Pyramiden (aus Methyläthylketon). F: 189—190°.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-nitro-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Nitro-β-gnoskopin** $C_{22}H_{22}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 345) und Kotarnin in siedendem Alkohol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2089). — Gelbe Prismen (aus Trichloräthylen). F: 191°. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Eisessig oder verd. Essigsäure in 4-Nitro-mekonin und Kotarnin gespalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure in Eisessig Amino-β-gnoskopin (S. 561). — $C_{22}H_{22}O_9N_2$ + HCl. Gelbliche Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 142—143° (Zers.). Löslich in viel Wasser. — $C_{22}H_{22}O_9N_2$ + HCl + $AuCl_3$. Gelbbraun, amorph, wird beim Aufbewahren krystallinisch. Zersetzt sich bei 160—170°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. — Pikrat. Orangegelbe Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 153° (Zers.). Sehr schwer löslich in Methyläthylketon.

**[Nitro-β-gnoskopin]-hydroxymethylat** $C_{23}H_{26}O_{10}N_2$ =

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}^{CH_2 \text{---------} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2]\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$$ bezw. desmotrope Formen (vgl. Hydrastin-hydroxymethylat, S. 555). — Jodid $C_{23}H_{25}O_9N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Nitro-β-gnoskopin mit Methyljodid (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2091). Gelbliche Prismen.

F: 204—206° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die beim Umsetzen mit Silberchlorid und mit verd. Kalilauge entstehende freie Base liefert beim Kochen mit Wasser Nitronarcein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 798).

2. ***8-Oxy-6.7-methylendioxy-5-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-5-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Isonarkotin,** „5-Opianyl-hydrokotarnin" $C_{22}H_{23}O_7N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 551)*. Zur Konstitution vgl. a. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **99**, 777; JONES, P., R., *Soc.* **101**, 258. — Reagiert nicht mit Formaldehyd oder Opiansäure (FREUND, FLEISCHER, *B.* **45**, 1172, 1174).

2. **8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dioxy-3-methyl-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{19}H_{17}O_7N$, Formel I.

I. II.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[4-nitro-6.7-dimethoxy-3-methyl-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-(4-nitro-3-methyl-mekonin)]** $C_{23}H_{24}O_9N_2$, Formel II. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-mekonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 346) und Kotarnin in siedendem Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Sehr schwer löslich in Methanol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig Kotarnin und 4-Nitro-3-methyl-mekonin.

# III. Amine.

## Oxy-oxo-amine.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-amino-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-[kotarnin-(6-amino-phthalid)]** $C_{20}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Anhydro-[kotarnin-(6-nitro-phthalid)] (S. 555) mit Zinnchlorür, Zinn und konz. Salzsäure in Eisessig bei 15—18° (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1159). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Zersetzt sich teilweise von 190° an; schmilzt bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 220—221°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwerer in Alkohol, Essigester und Aceton, sehr schwer in Benzol, Äther und Methanol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure eine blutrote Färbung, die rasch über Orange in Gelb übergeht. — Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

**Acetylderivat** $C_{22}H_{22}O_6N_2 = H_2C{<}(O)_2{>}C_6H(O{\cdot}CH_3){<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(C_8H_4O_2{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_3){\cdot}N{\cdot}CH_3}$. *B.* Aus Anhydro-[kotarnin-(6-amino-phthalid)] und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1160). — Prismen mit 1 $CH_4O$ (aus Methanol). F: 247° (Zers.); einzelne Präparate schmolzen bei 164°, nach dem Umkrystallisieren erhöhte sich dieser Schmelzpunkt auf 245°. Schwer löslich in Methanol.

**2 - Methyl - 8 - methoxy - 6.7 - methylendioxy - 1 - [6.7 - dimethoxy - 4 - amino - phthalidyl - (3)] - 1.2.3.4-tetrahydro - isochinolin, Amino - β - gnoskopin** $C_{22}H_{24}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Nitro-β-gnoskopin (S. 559) mit Zinnchlorür, Zinn und konz. Salzsäure in Eisessig (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2091). — Prismen (aus Essigester). F: 205°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwer in Benzol, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Methyljodid ein krystallinisches, diazotierbares Monojodmethylat. — Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

**[d - Campheryl - (3) - methylenamino] - β - gnoskopin** bezw. **[d-Campheryliden-(3)-methylamino]-β-gnoskopin** $C_{33}H_{38}O_8N_2$ = $H_2C\langle O_2 \rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot N:CH\cdot C_{10}H_{15}O]\cdot N\cdot CH_3}$ bezw. $H_2C\langle O_2 \rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot CH:C_{10}H_{14}O]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Amino-β-gnoskopin und 3-Oxymethylen-d-campher in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2094). — Krystalle (aus Methanol). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, leicht in siedendem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +150° (Chloroform; c = 1). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. F: 164—168°.

**Acetamino - β - gnoskopin** $C_{24}H_{26}O_8N_2$ = $H_2C\langle O_2 \rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Amino-β-gnoskopin und Acetanhydrid in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2092). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in heißem Alkohol sowie in verd. Salzsäure.

**Succinimido - β - gnoskopin** $C_{26}H_{26}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Amino-β-gnoskopin und Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Chloroform (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2093). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 248—250°. Unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äthylacetat. Leicht löslich in verd. Salzsäure; löst sich in alkoh. Kalilauge unter Ringöffnung.

**[ω - Phenyl - ureido] - β - gnoskopin** $C_{29}H_{29}O_8N_3$ = $H_2C\langle O_2 \rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von Amino-β-gnoskopin mit Phenylisocyanat in Benzol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2093). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (Zers.). Löslich in sehr verd. Salzsäure; Lösungen in stärkerer Salzsäure scheiden ein schwer lösliches Hydrochlorid aus.

# IV. Hydrazine.

## Oxy-oxo-hydrazine.

**2 - Methyl - 8 - methoxy - 6.7 - methylendioxy - 1 - [6 - hydrazino - phthalidyl - (3)] - 1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro - [kotarnin - (6 - hydrazino - phthalid)]** $C_{20}H_{21}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anhydro-[kotarnin-(6-amino-phthalid] durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgende Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1162). — Nadeln (aus Methanol). F: 113—116° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Kupfersulfat in verd. Essigsäure Anhydrokotarninphthalid (S. 554).

**Benzalderivat** $C_{27}H_{25}O_5N_3 =$

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———————} CH_2}_{CH(C_8H_4O_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$$

. *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-[kotarnin-(6-hydrazino-phthalid)] mit Benzaldehyd in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 1162). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 230—232°.

**2 - Methyl - 8 - methoxy - 6.7 - methylendioxy - 1-[6.7-dimethoxy-4-hydrazino-phthalidyl-(3)] - 1.2.3.4-tetrahydro - isochinolin, Hydrazino - β - gnoskopin** $C_{22}H_{25}O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Amino-β-gnoskopin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgende Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2095). — Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 202—204° (Zers.). — Liefert bei der Einw. von Kupferacetat in essigsaurer Lösung β-Gnoskopin.

**Isopropylidenhydrazino-β-gnoskopin** $C_{25}H_{29}O_7N_3 =$

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———————} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$$

. *B.* Bei kurzem Kochen von Hydrazino-β-gnoskopin mit Aceton (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2096). — Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 188—190°.

**[(l-Menthyliden)-hydrazino]-β-gnoskopin** $C_{32}H_{41}O_7N_3 =$

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———————} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot N:C_{10}H_{18}]\cdot N\cdot CH_3}$$

. *B.* Aus Hydrazino-β-gnoskopin und l-Menthon in heißer verdünnter Essigsäure (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2096). — Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 220—221°. Leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D$: —51,1° (Chloroform; c = 6); bei wiederholtem Umkrystallisieren sinkt die spezifische Drehung der schwerer löslichen Anteile bis auf —38,4°.

**Benzalhydrazino-β-gnoskopin** $C_{29}H_{29}O_7N_3 =$

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(O\cdot CH_3)\langle{}^{CH_2 \text{———————} CH_2}_{CH[C_8H_2O_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5]\cdot N\cdot CH_3}$$

. *B.* Aus Hydrazino-β-gnoskopin und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2096). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 216—218° (unter Rotfärbung). Sehr schwer löslich in Alkohol.

# 20. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 40, 1 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-19}O_4N$.

**6.7-Methylendioxy-1-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-norhydrohydrastinin** $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, BECKER, *A.* **395**, 343, 346. — *B.* Beim Erhitzen von Piperonyliden-homopiperonylamin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 770) mit Phosphoroxychlorid in Toluol auf 110°; man reinigt das Rohprodukt über das Pikrat (D., D. R. P. 257138; *C.* **1913** I, 1154; *Frdl.* **11**, 1001). — Krystalle, die an der Luft leicht Kohlensäure anziehen und keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen (D.). Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (D.). — Pikrat $C_{17}H_{15}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 173—174°; schwer löslich in Alkohol und Benzol (D.).

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-21}O_4N$.

1. **6.7-Methylendioxy-1-piperonyl-3.4-dihydro-isochinolin, 1-Piperonyl-norhydrastinin** $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Homopiperonylsäure-homopiperonylamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 770) mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Toluol; man reinigt das Rohprodukt über das Pikrat (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 311). — Schuppen oder Büschel (aus Petroläther). F: 136—137° (D., K., H., B.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser (D., K., H., B.). Die gelben Lösungen in verd. Säuren fluorescieren blau (D., K., H., B.). — Liefert beim Methylieren und Reduzieren nicht näher beschriebenes 1-Piperonyl-hydrohydrastinin, das durch Oxydation in Hydrastinin (S. 447) übergeführt werden kann (D., *A.* **395**, 326; *Ch. Z.* **35**, 1077). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (D., K., H., B.). — Chloroplatinat $2C_{18}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus konz. Salzsäure). Sintert bei 180° unter Zersetzung (D., K., H., B.). — Pikrat $C_{18}H_{15}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Würfel (aus viel Alkohol). F: 220—223° (Zers.) (D., K., H., B.). Färbt sich am Sonnenlicht graubraun; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, kaum in Petroläther, Chloroform und Benzol (D., K., H., B.).

**2. Stammkerne $C_{19}H_{17}O_4N$.**

1. ***2.3; 11.12-Bis-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel I (S. 564).

**8-Methyl-2.3; 11.12-bis-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin (?)** [1]), tert. Anhydrobase aus Hydroprotopin $C_{20}H_{19}O_4N$, Formel II. Konstitution nach DANCKWORTT, Priv.-Mitt.; PERKIN, Priv.-Mitt. — *B.* Bei längerem Kochen von Isodihydroprotopinchlorid (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (D., *Ar.* **250**, 630). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Isodihydroprotopinchlorid. Einw. von Benzoylchlorid: D. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbliche, allmählich rotviolett werdende Färbung. — $C_{20}H_{19}O_4N + HCl$. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol.

**Hydroxymethylat** $C_{21}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{19}H_{16}O_4$. — **Jodid** $C_{21}H_{22}O_4N \cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid in Aceton bei Zimmertemperatur (DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 637). Warzen und Prismen. F: 230° (Zers.); schwer löslich in Wasser (D., *Ar.* **250**, 637). Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 3.4;4′.5′-Bis-methylendioxy-2-dimethylaminomethyl-2′-vinyl-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 834) (D., *Ar.* **250**, 637; Priv.-Mitt.; PERKIN, Priv.-Mitt.).

2. ***2.3; 11.12-Bis-methylendioxy-berbin*** $C_{19}H_{17}O_4N$, Formel III.

**8-Methyl-2.3; 11.12-bis-methylendioxy-berbiniumhydroxyd** $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **109**, 877. — *B.* Das Chlorid entsteht: beim Erhitzen von Hydroprotopin (S. 566) mit verd. Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad; beim Erhitzen von Hydroprotopin mit Benzoylchlorid auf 100° und Kochen des nicht einheitlichen Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure; bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Hydroprotopin in kaltem Pyridin oder in geringer Menge bei der Reduktion von Protopin mit Zink und Salzsäure bei 100° (DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 606, 619, 625). — Beim Kochen des Chlorids mit alkoh. Alkalilauge erhält man 8-Methyl-2.3;11.12-bis-methylendioxy-16.17-didehydro-8.17-des-dihydro-berbin(?) (S. 564) (D.; P., Priv.-Mitt.; vgl. HAWORTH, P., *Soc.* **1926**, 1773, 1782). — **Chlorid, Isodihydroprotopinchlorid** [2]) $C_{20}H_{20}O_4N \cdot Cl + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser), die beim Trocknen an der Luft sehr leicht verwittern und sich bei ca. 275° unter vorhergehender Dunkelfärbung zersetzen (D.). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine zuerst hellblaue, dann rotviolette Färbung. Die wäßr. Lösung gibt weder mit Ammoniak noch mit Natronlauge eine Fällung (D.). — **Chloroaurat** $C_{20}H_{20}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure) (D.).

3. **2.3; 11.12-Bis-methylendioxy-16-methyl-berbin** $C_{20}H_{19}O_4N$, Formel V.

**2.3; 11.12-Bis-methylendioxy-8.16-dimethyl-berbiniumhydroxyd** $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel VI. *B.* Neben einer tertiären Base $C_{22}H_{25}O_4N$ (?) (S. 569) bei mehrtägigem Erhitzen

---

[1]) Als solches wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **1926**, 1773, 1782 eine Verbindung vom Schmelzpunkt 118—120° beschrieben, die aus Isodihydroprotopin-α oder β-chlorid durch Behandeln mit Silberoxyd in Wasser erhalten wurde.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **1926**, 1781, 1782 in zwei Formen erhalten, von denen die krystallwasserhaltige α-Form den Schmelzpunkt ca. 90° und die β-Form den Zersetzungspunkt ca. 270° zeigten.

von Corycavin mit Zinkstaub und 25%iger Salzsäure; wurde nur in Form von Salzen isoliert (GAEBEL, *Ar.* **248**, 235; vgl. GADAMER, v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **260** [1922], 103, 122). — Die neutrale Lösung des Chlorids gibt mit Eisenchlorid eine grünbraune Färbung (GAE.). — Chlorid, Isodihydrocorycavinchlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GAE.). — Bromid, Isodihydrocorycavinbromid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Br$ (GAE.; vgl. GAD., v. BR.). Gelbliche Stäbchen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 250° (GAE.). — Jodid, Isodihydrocorycavinjodid. Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (GAE.). — Nitrat, Isodihydrocorycavinnitrat $C_{21}H_{22}O_4N\cdot NO_3$ (GAE.; vgl. GAD., v. BR.). Gelbliche Krystalle. Schwärzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen (GAE.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, noch leichter in heißem Alkohol, unlöslich in verd. Salpetersäure (GAE.). — Chloroaurat $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$ (GAE.; vgl. GAD., v. BR.). Dunkelbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 185° (Zers.) (GAE.).

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-23}O_4N$.

### Stammkerne $C_{19}H_{15}O_4N$.

1. ***7.8-Methylendioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{19}H_{15}O_4N$, Formel I.

**2-Methyl-7.8-methylendioxy-3-[4.5-methylendioxy-2-vinyl-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin, Anhydroprotopin** $C_{20}H_{17}O_4N$, Formel II. *B.* Aus Isoprotopinchlorid (s. u.) beim Kochen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **109**, 1024). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 114—115°. Löst sich in verd. Salzsäure fast farblos auf und wird durch Ammoniak unverändert gefällt. Schwache Base. — Einw. von siedender Salzsäure: P. Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine weinrote Färbung.

2. ***2.3;11.12-Bis-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{19}H_{15}O_4N$, Formel III.

**8-Methyl-2.3;11.12-bis-methylendioxy-16.17-didehydro-berbiniumhydroxyd** $C_{20}H_{19}O_5N$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Protopin (S. 568) mit Phosphoroxychlorid (PERKIN, *Soc.* **109**, 1023). Das Disulfat erhält man aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Eisessig auf 100° (P.). — Beim Kochen des Chlorids mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge bildet sich Anhydroprotopin (s. o.). — Chlorid, Isoprotopinchlorid $C_{20}H_{18}O_4N\cdot Cl$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser), die sich von 175° an verfärben und bei 215° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. — Disulfat, Isoprotopindisulfat $C_{20}H_{18}O_4N\cdot HSO_4 + H_2SO_4$. Krystalle. Verfärbt sich von ca. 180° an und schmilzt unter Gasentwicklung bei 247°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in heißer verdünnter Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Mangandioxyd hellrot. Die Lösung in Eisessig gibt mit Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. Aus der Lösung in heißem Wasser erhält man auf Zusatz von Ammoniak einen schwer löslichen, nicht analysierten Niederschlag [wahrscheinlich Isoprotopinsulfat $(C_{20}H_{18}O_4N)_2SO_4$].

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-27}O_4N$.

**7.8;6'.7'-Bis-methylendioxy-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], 7.8;4'.5'-Bis-methylendioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenanthridin]** $C_{19}H_{11}O_4N$, Formel I.

I. II.

**2-Methyl-7.8;6'.7'-bis-methylendioxy-[naphtho-1'.2':3.4-isochinoliniumhydroxyd] bezw. 2-Methyl-1-oxy-7.8;6'.7'-bis-methylendioxy-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin] bezw. 5.6-Methylendioxy-2-[6.7-methylendioxy-1-methylamino-naphthyl-(2)]-benzaldehyd** $C_{20}H_{15}O_5N$, Formel II bezw. III bezw. IV,

III. IV.

**Sanguinarin** *(S. 555).* Isolierung aus den Wurzeln von Sanguinaria canadensis L.: KOŹNIEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1910** Reihe A, S. 235; *C.* **1910** II, 1932. — Krystalle mit $^1/_2C_2H_6O$ (aus Alkohol oder Chloroform + Alkohol). F: 212°. — Perjodid $C_{20}H_{14}O_4N\cdot I + 2I$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf Sanguinarin in Alkohol + Schwefelkohlenstoff (K.). Nadeln (aus wäßr. Lösung). F: 205°.

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

**17-Oxy-2.3;11.12-bis-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{19}H_{19}O_5N$, Formel V.

**8-Methyl-17-oxy-2.3;11.12-bis-methylendioxy-8.17-des-dihydro-berbin, Dihydroprotopin, Hydroprotopin** $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von Protopin mit Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure (DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 622; vgl. HOPFGARTNER, *M.* **19**, 197). — Lösungsmittelhaltige(?) Nadeln (aus Äther), die nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum bei 151—152° schmelzen (D.). Sehr schwer löslich in Äther,

V. VI.

löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Essigester (D.). — Wird bei 4—5-stdg. Erhitzen mit Jod in alkoh. Lösung zu Protopin oxydiert (D.). Entfärbt Kaliumpermanganat in saurer Lösung (D.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad Isodihydroprotopinchlorid (S. 564); dieses entsteht auch beim Erwärmen von Hydroprotopin mit Benzoylchlorid auf 100° und Kochen des nicht einheitlichen Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure oder bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Hydroprotopin in kaltem Pyridin (D.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune, allmählich blauviolett werdende Färbung (D.). — $C_{20}H_{21}O_5N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Wasser) (D.).

## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

**1. 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[3.4-methylendioxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{18}H_{15}O_5N$, Formel I.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-nitro-3.4-methylendioxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[6-Nitro-piperonyliden]-hydrokotarnin** $C_{20}H_{18}O_7N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-piperonylalkohol mit Kotarnin in Alkohol (G. Robinson, R. Robinson, *Soc.* **105**, 1457, 1462). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 112°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Chloroform und heißem Methanol, schwer in kaltem Methanol, Äther und Petroläther. Die Lösung in verd. Salzsäure ist blaßgelb. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 175°. Schwer löslich in Alkohol.

**2. 3'-Oxy-7.8;6'.7'-bis-methylendioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin]** $C_{19}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-3'-oxy-7.8;6'.7'-bis-methylendioxy-1.2.3.4.3'.4'-hexahydro-[naphtho-1'.2':3.4-isochinolin], Chelidonin** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 556)*. Zeigt beim Reiben eine gelbe Luminescenz (van Eck, *C.* **1911** II, 343). — Einw. von Mercuriacetat: Gadamer, *Ar.* **257**, 299; vgl. G., Winterfeld, *Ar.* **262** [1924], 455; G., Theissen, *Ar.* **262**, 578.

# B. Dioxy-Verbindungen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6-oxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{20}H_{17}O_6N$, s. untenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2-Methoxy-6-vinyl-piperonyliden]-hydrokotarnin** („Kotarnyliden-hydrokotarnin") $C_{22}H_{23}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei gelindem Erwärmen von des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin-monojodmethylat (S. 572) mit alkoh. Natronlauge (Freund, Kupfer, *A.* **384**, 11, 32). — Krystalle. F: 100—102° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1 Mol Kotarnin. Bei gelindem Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid in Äther erhält man α'-Jod-6.6'-dimethoxy-4.5;4'.5'-bis-methylendioxy-2'-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 835). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, die in Tiefviolett umschlägt.

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

**1. 2.3;11.12-Bis-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{19}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**8-Methyl-2.3;11.12-bis-methylendioxy-17-oxo-8.17-des-dihydro-berbin, Protopin** (Fumarin, Macleyin) $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 558)*. *V.* In den Knollen von Corydalis solida Sm. (HEYL, *Apoth. Ztg.* **25**, 36; *C.* **1910** I, 750), in Papaver orientale L. (GADAMER, *Ar.* **249**, 42; **252**, 274, 276), im Kraut von Corydalis cava (G., *Ar.* **249**, 224, 226). — Isolierung aus den Wurzeln von Sanguinaria canadensis L.: KOŹNIEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1910** Reihe A, S. 235; *C.* **1910** II, 1932. — Zur Lichtabsorption des Protopins und seiner Salze vgl. DOBBIE, FOX, *Soc.* **105**, 1642. — Einw. von Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 190; vgl. G., KOLLMAR, *Ar.* **261** [1923], 153. Wird von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nicht oxydiert (DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 601). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verdünnter schwefelsaurer Lösung Hydroprotopin (S. 566) (DA.; vgl. HOPFGARTNER, *M.* **19**, 197). Beim Erhitzen von Protopin mit Zink und Salzsäure auf 100° erhält man Isodihydroprotopinchlorid (S. 564) und wenig Hydroprotopin (DA.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 140—160° unter Abscheidung von Kohle; die filtrierte, gelbbraune Reaktionsflüssigkeit zeigt die typischen Reaktionen der Brenzcatechin-Derivate (DA.). Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid Isoprotopinchlorid (S. 565) (PERKIN, *Soc.* **109**, 1023). Reagiert nicht mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Bariumcarbonat oder Natronlauge sowie mit Phenylhydrazin oder salzsaurem Semicarbazid (DA.). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid zunächst eine rote Lösung, aus der sich ein gelber, krystallinischer, chlorhaltiger Niederschlag („Protopinchlorid") ausscheidet (DA.). — Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, *C.* **1918**, 1079). — Hydrojodid. Prismen. Löslich in Alkohol, Aceton und Wasser (DA.).

**Protopin-hydroxymethylat** $C_{21}H_{23}O_6N = (HO)(CH_3)_2NC_{19}H_{16}O_5$ *(S. 559)*. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Protopin in Aceton bei Zimmer- oder Wasserbadtemperatur (DANCKWORTT, *Ar.* **250**, 632) sowie beim Eintragen von Kaliumjodid in eine wäßr. Lösung des methylschwefelsauren Salzes (s. u.) (PERKIN, *Soc.* **109**, 1026). Das methylschwefelsaure Salz erhält man bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Protopin mit Dimethylsulfat in Aceton-Lösung oder besser bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 100° (D.; vgl. P.). Die wäßr. Lösungen der Salze geben mit Natronlauge in der Kälte keinen Niederschlag (D.). Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge erhält man α-Methylprotopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 838) und γ-Methylprotopin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 836) (P.; vgl. D.). — Jodid $C_{21}H_{22}O_5N\cdot I$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Methanol). Verfärbt sich bei ca. 210° und schmilzt bei 217° unter Zersetzung (P.). Schwer löslich in siedendem Methanol, sehr schwer in Wasser (P.); scheidet sich aus Wasser als Gallerte ab (D.). Wird an der Luft bald gelb (D.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{22}O_5N\cdot SO_4CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol oder Methanol). Scheidet sich aus Wasser gelatinös ab (D.). Verfärbt sich bei 240° und schmilzt bei ca. 252° zu einem gelben Sirup (P.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton (D.).

**2. 2.3;11.12-Bis-methylendioxy-17-oxo-16-methyl-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{20}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2.3;11.12-Bis-methylendioxy-17-oxo-8.16-dimethyl-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{21}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Form, **Corycavamin** und **Corycavin**.

a) Optisch-aktive Form, Corycavamin *(S. 560)*. Einw. von Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 189.

b) Optisch-inaktive Form, Corycavin *(S. 560)*. *Darst.* aus den Wurzelknollen von Corydalis tuberosa DC. (C. cava Schwg.): GADAMER, *Ar.* **240**, 21—25; GAEBEL, *Ar.* **248**, 211, 217. — F: 215—216° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 161). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 218—219° (GAE.). — Reduziert Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 50—60° zu Mercuroacetat unter Bildung von Oxycorycavin (S. 569) und einer quecksilberhaltigen Verbindung (L., *Ar.* **256**, 155, 185; GAD., KOLLMAR, *Ar.* **261** [1923], 155). Liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Zink und 25%iger Salzsäure auf 100° eine tertiäre Base $C_{22}H_{25}O_4N$(?) (s. u.) und Isodihydrocorycavinchlorid (S. 565) (GAE.; vgl. GAD., v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **260** [1922], 103, 120). — Hydrobromid. Undeutliche, wasserfreie Krystalle. Löst sich in ca. 500 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und in ca. 100 Tln. siedendem Wasser (L., *Ar.* **256**, 161). — Chloroaurat. Dunkelbraune Krystalle. F: 178—179° (Zers.) (GAE.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (GAE.).

Verbindung $C_{22}H_{25}O_4N$(?). *B.* Neben Isodihydrocorycavinchlorid (S. 565) bei mehrtägigem Erhitzen von Corycavin mit Zinkstaub und 25%iger Salzsäure auf 100° (GAEBEL, *Ar.* **248**, 235, 238; vgl. GADAMER, v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **260** [1922], 103). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (GAE.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (GAE.). — Liefert mit starken Säuren gut krystallisierende Salze und wird aus den Lösungen derselben durch Ammoniak, Alkalicarbonate und Alkalilaugen ausgeschieden (GAE.). — Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid (GAE.). Bildet mit Methyljodid ein gut krystallisierendes, nicht analysiertes Jodmethylat (GAE.). — Chloroaurat $C_{22}H_{25}O_4N$(?) + HCl + $AuCl_3$. Rotbrauner Niederschlag. Leicht zersetzlich (GAE.).

**Corycavin-hydroxymethylat** $C_{22}H_{25}O_6N$ = $(HO)(CH_3)_2NC_{20}H_{18}O_5$ *(S. 560)*. — Jodid. *B.* Beim Kochen von Corycavin mit Methyljodid in überschüssigem Aceton (GAEBEL, *Ar.* **248**, 228). Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 219—220° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen gelb. Liefert beim Kochen mit starker Natronlauge Corycavinmethin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 836).

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_5N$.

**2.4-Dipiperonyliden-nortropanon-(3), 2.4-Dipiperonyliden-nortropinon** $C_{23}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

```
H2C—CH——C:CH·C6H3<O>CH2
|   |    |
|   N·R  CO
|   |    |
H2C—CH——C:CH·C6H3<O>CH2
```

**2.4-Dipiperonyliden-tropanon-(3), 2.4-Dipiperonyliden-tropinon** $C_{24}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Tropinon mit Piperonal in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ROBINSON, *Soc.* **111**, 765). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 214°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird beim Verreiben mit Schwefelsäure zuerst kupferglänzend und gibt dann eine blaue, später grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Liefert mit Säuren gelbe, krystallinische Salze.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_6N$.

**2.3;11.12-Bis-methylendioxy-6.17-dioxo-16-methyl-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{20}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

(Formel: $H_2C<O_2>C_6H_2$(·CO·$CH_2$·N·R·$CH_2$·)(·OC·$CH(CH_3)$·)$C_6H_2<O_2>CH_2$)

**2.3;11.12-Bis-methylendioxy-6.17-dioxo-8.16-dimethyl-8.17-des-dihydro-berbin** $C_{21}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$), bezw. desmotrope Formen, Oxycorycavin. *B.* Beim Erwärmen von Corycavin mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung auf 50—60° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 155, 185; vgl. GADAMER, KOLLMAR, *Ar.* **261** [1923], 155). — Krystalle. F: 206—207° (L.). — Wird beim Behandeln mit Zink und verd. Schwefelsäure nicht reduziert (L.). Farbreaktionen: L. — $C_{21}H_{19}O_6N$ + HCl (über $P_2O_5$ im Vakuum getrocknet)

(L.; vgl. G., K.). Krystallisiert aus Wasser in Prismen mit Krystallwasser (L.). — $C_{21}H_{19}O_6N + HBr$ (über $P_2O_5$ im Vakuum getrocknet) (L.; vgl. G., K.). Krystallisiert aus Wasser in krystallwasserhaltigen Nadeln (L.).

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_6N$.

**1.3-Bis-[3.4-methylendioxy-cinnamoyl]-indolizin, 1.3-Bis-piperonylidenacetyl-indolizin** („Dipiperonalpicolid") $C_{28}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[3.4-methylendioxy-cinnamoyl]-indolizin (S. 529) bei der Einw. von Piperonal auf 1.3-Diacetyl-indolizin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 409) in alkalisch-alkoholischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* 45, 742). — Orangefarbene Prismen (aus Pyridin + Alkohol). F: 141°. Fast unlöslich in Alkohol. Die intensiv violette Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser zuerst blutrot, dann gelb.

$C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3<^O_O>CH_2$ ; $CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3<^O_O>CH_2$

# C. Oxy-oxo-Verbindungen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1.5-bis-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{26}H_{19}O_{11}N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.5-bis-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, [6.7-Dimethoxy-phthalidyl-(3)]-narkotin,** „Opianylnarkotin" $C_{32}H_{31}O_{11}N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$).

a) *α-Form*, „α-Opianyl-narkotin". *B.* Neben der β-Form (s. u.) bei 1—2-tägiger Einw. von Opiansäure auf Narkotin in ca. 70%iger Schwefelsäure bei 0° (FREUND, FLEISCHER, *B.* 45, 1175). — Krystallalkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol + Chloroform), die bei 125—135° den Alkohol verlieren. F: 199°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Benzol und Äther, sehr schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: —94,7° (Chloroform; c = 4). — Gibt mit Perhydrol auf dem Wasserbad ein öliges Oxyd, das nach einigen Tagen zu einer gelben, glasartigen Masse erstarrt. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf 50° und Neutralisieren der entstandenen hellgelben Lösung mit Soda erhält man eine gelbliche Verbindung [Nadeln aus Wasser; zersetzt sich nach vorhergehender Verfärbung bei 206°]. Beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge tritt Aufspaltung der Lactonbindungen unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen Alkalisalzes ein; beim Ansäuern wird die Ausgangsbase zurückgebildet. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von verd. Salpetersäure schmutzigrot wird und allmählich verschwindet. — Pikrat $C_{32}H_{31}O_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

**Hydroxymethylat** $C_{33}H_{35}O_{12}N = (HO)(CH_3)_2NC_{31}H_{28}O_{11}$. — Jodid $C_{33}H_{34}O_{11}N \cdot I$. *B.* Beim Kochen von α-Opianyl-narkotin mit Methyljodid in Chloroform-Lösung (FREUND, FLEISCHER, *B.* 45, 1177). Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 233°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, schwer in Wasser und Alkohol. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und nachfolgenden Kochen mit Kalilauge 3.4.6'-Trimethoxy-4'.5'-methylendioxy-2'-[β-dimethylamino-äthyl]-3'-[α-oxy-3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 798).

b) *β-Form*, „β-Opianyl-narkotin". *B.* s. o. bei α-Opianyl-narkotin. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—175° (FREUND, FLEISCHER, *B.* 45, 1176). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und warmem Alkohol oder Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: —103,6° (Chloroform; c = 4).

**Hydroxymethylat** $C_{33}H_{35}O_{12}N = (HO)(CH_3)_2NC_{31}H_{28}O_{11}$. — Jodid. *B.* Beim Kochen von β-Opianyl-narkotin mit Methyljodid in Chloroform (FREUND, FLEISCHER, *B.* 45, 1178). Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt bei 222° (Zers.).

# IV. Amine.

## A. Monoamine.

**6.7-Methylendioxy-1-[4.5-methylendioxy-2-(β-amino-äthyl)-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[6-(β-Amino-äthyl)-piperonyliden]-norhydrohydrastinin** $C_{20}H_{20}O_4N_2$, Formel I.

**2-Methyl-6.7-methylendioxy-1-[4.5-methylendioxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin(?), 1-[6-(β-Dimethylamino-äthyl)-piperonyliden]-hydrohydrastinin(?),** „des-N-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin" $C_{23}H_{26}O_4N_2$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Isobihydrohydrastinin-monojodmethylat (S. 642) mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Aufkochen der Reaktionsflüssigkeit mit Kaliumhydroxyd (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 857, 860). — Tafeln (aus Chloroform und Methanol). F: 175—176°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, bei 110—120° getrocknet, bei 151—152°.

**Monohydroxymethylat** $C_{24}H_{30}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von des-N-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 861). Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter Aufschäumen und Abscheidung von Jod. Leicht löslich in Säuren und daraus durch Ammoniak fällbar. Spaltet beim Kochen mit Alkalilauge kein Trimethylamin ab.

## B. Oxy-amine.

## Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

### Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{19}O_6N$.

1. ***Aminoderivate des 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6-oxy-4.5-methylendioxy-2-äthyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins*** $C_{20}H_{19}O_6N$.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,** „des-N-Methyl-iso-bi-hydrokotarnin" $C_{25}H_{30}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Isobihydrokotarnin-monojodmethylat (S. 644) mit Silberoxyd in Wasser und Kochen der Reaktionsflüssigkeit mit Kaliumhydroxyd (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 9, 35). — Rhomben (aus Methanol). F: 136°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Eine 5%ige essigsaure Lösung der Base zeigt im 2-dm-Rohr keine Drehung. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1 Mol Kotarnin. Läßt sich in Eisessig oder Chloroform nicht bromieren. Gibt mit 1 Mol Methyljodid in Äther das Monojodmethylat (s. u.); bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad erhält man neben dem Monojodmethylat eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 177—178° [Nadeln aus Alkohol oder Essigsäure; leicht löslich in Alkohol]. — Hydrojodid $C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 146—149°.

**Monohydroxymethylat** $C_{26}H_{34}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid, „des-N-Methyl-iso-bi-hydrokotarnin-monojodmethylat" $C_{26}H_{33}O_6N_2 \cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Würfel (aus Alkohol). F: 159—162° (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 36). Schwer löslich in Alkohol. Wird aus der Lösung in Salzsäure durch Ammoniak wieder gefällt. Liefert beim Erwärmen mit

Silberoxyd in Wasser und Kochen der Reaktionsflüssigkeit mit Kaliumhydroxyd α-Dimethylamino-6.6'-dimethoxy-4.5; 4'.5'-bis-methylendioxy-2'-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-stilben (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 835); dabei entsteht kein Trimethylamin.

2. *Aminoderivate des 8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[6-oxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins* $C_{20}H_{19}O_6N$.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[α-dimethylamino-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[α-Dimethylamino-6-methoxy-4.5-methylendioxy-2-vinyl-benzyl]-hydrokotarnin,** „des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin" $C_{25}H_{30}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bildet sich infolge partieller Zersetzung von Bihydrokotarnin-monohydroxymethylat (S. 643) beim Trocknen im Exsiccator; zur Darstellung behandelt man Bihydrokotarnin-monojodmethylat mit Silberoxyd in Wasser, kocht mit Kaliumhydroxyd auf und extrahiert mit Äther (FREUND, KUPFER, *A.* 384, 826). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120—122°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure, Benzol und Toluol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Eine 5%ige essigsaure Lösung zeigt im 2-dm-Rohr keine Drehung. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1 Mol Kotarnin. Liefert bei der Einw. von Brom in kaltem Eisessig 4-Brom-[1.1'-bis-hydrokotarnin]-brommethylat-(2) (S. 644). — Hydrojodid $C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—175°.

**Monohydroxymethylat** $C_{26}H_{34}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid, „des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin-monojodmethylat" $C_{26}H_{33}O_6N_2 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin in kaltem Äther (FREUND, KUPFER, *A.* 384, 32). Krystalle. F: 151°. Leicht löslich in Alkohol. Spaltet beim Umkrystallisieren aus Alkohol Trimethylamin ab. Liefert bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Trimethylamin und Kotarnyliden-hydrokotarnin (S. 567).

# 21. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 6 O, 1 N).

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-5-[α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-1-piperonoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{26}H_{21}O_9N$, s. nebenstehende Formel.

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-5-[6-nitro-α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-1-[6-nitro-piperonoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 5-[6-Nitro-α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-1-[6-nitro-piperonoyl]-hydrokotarnin** $C_{28}H_{23}O_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 125 [1924], 840; DEY, KANTAM, *J. Indian chem. Soc.* 12 [1935], 604; *C.* 1936 I, 1426. — *B.* Beim Kochen von Kotarnin (S. 455) mit 6-Nitro-piperonal in Alkohol (G. ROB., R. ROB., *Soc.* 105, 1467). — Gelbe Prismen (aus Pyridin + Alkohol). Färbt sich bei 140° orange und schmilzt bei 172° (R., R., *Soc.* 105, 1468). Sehr schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich (R., R., *Soc.* 105, 1468). — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure 6-Nitro-piperonal-phenylhydrazon (F: 218°; vgl. *Hptw. Bd. XIX, S. 126*) (R., R., *Soc.* 105, 1469). — Pikrat. Gelbe Prismen und Nadeln. F: 247—248° (Zers.) (R., R., *Soc.* 105, 1468).

# 22. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 2 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}ON_2$.

**1. 2.5-Dimethyl-1.3.4-oxdiazol** $C_4H_6ON_2$ = $\overset{N\text{——}N}{CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3}$.

**2.5-Bis-trichlormethyl-1.3.4-oxdiazol** $C_4ON_2Cl_6$ = $\overset{N\text{——}N}{CCl_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CCl_3}$. *B.* Aus symm. Bis-trichlor-acetyl-hydrazin beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° oder zweckmäßiger beim Erhitzen mit Thionylchlorid (STOLLÉ, HELWERTH, *J. pr.* [2] **88**, 317). — Prismen (aus Äther). F: 48°. $Kp_9$: 121°.

### 2. Stammkerne $C_6H_{10}ON_2$.

1. ***Verbindung*** $C_6H_{10}ON_2$, Formel I.

I. $CH_3\cdot CH\cdot N:CH$ / O / $CH_3\cdot CH\cdot N:CH$     II. $CCl_3\cdot CH\cdot N:CH$ / O / $CCl_3\cdot CH\cdot N:CCl$.

**Verbindung** $C_6H_3ON_2Cl_7$, Formel II. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Äthylenbromid bestimmt (FEIST, *B.* **47**, 1182). — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Anhydrochloralformamid (Ergw. Bd. II, S. 21) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 80° (FEIST, *B.* **47**, 1182). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 157°. — Zersetzt sich beim Behandeln mit Natronlauge oder mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung. — $C_6H_3ON_2Cl_7 + HCl$. Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich noch nicht bei 400°. Löslich in Methanol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol.

2. ***2.4.5-Trimethyl-imidazolenin-1.5-oxyd*** $C_6H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot C{=\!=}N$ / $CH_3\cdot C{<_O>}N$ $>CH\cdot CH_3$. Vgl. 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-imidazol, Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 26.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-8}ON_2$.

**1. 3.4-Benzo-1.2.5-oxdiazol, Benzfurazan, Benzisooxdiazol** $C_6H_4ON_2$, Formel III bezw. IV (S. 568).

III. $C_6H_4{<}^{=N}_{=N}{>}O$     IV. $C_6H_4{<}^{-N}_{-N}{>}O$

*B.* Bei gelindem Erwärmen von o-Nitroso-acetanilid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 338) mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* **111**, 618). — F: 55° (G., R., *Soc.* **101**, 2456; **111**, 619). Mit Wasserdampf flüchtig (G., R., *Soc.* **111**, 619).

**5-Chlor-benzfurazan** $C_6H_3ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 4-Chlor-benzochinon-(1.2)-dioxim in alkal. Lösung mit Wasserdampf (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 900). — Nadeln. F: 44°.

$Cl\cdot C_6H_3{<}^{=N}_{=N}{>}O$

**5-Brom-benzfurazan** $C_6H_3ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 5-Brom-benzfuroxan (S. 622) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (FORSTER, BARKER, *Soc.* **103**, 1923). — Gelbe Nadeln von mentholartigem Geruch. F: 75°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$Br\cdot C_6H_3{<}^{=N}_{=N}{>}O$

## 2. Stammkerne $C_7H_6ON_2$.

1. ***Benzo-1.2.4-oxdiazin***, 2.4-Benzazoxazin $C_7H_6ON_2$, Formel I bezw. II.

**7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]**, 7-Nitro-2.4-benzazoxazin $C_7H_5O_3N_3$, Formel III, bezw. desmotrope Form *(S. 569)*. *B.* Beim Erhitzen von 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3) bis auf 170° (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 321). Bei längerem Aufbewahren von 7-Nitro-3-benzoyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin] mit Alkalilaugen (S., L.). — Krystalle mit $^1/_3$ Mol $C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 240°. — $C_7H_5O_3N_3 + HCl$. Schmilzt noch nicht bei 300°.

I. (NH—CH=N—O) II. (N=CH—NH—O) III. $O_2N\cdot$ (NH—CH=N—O)

2. ***6-Methyl-[benzo-1.2.3-oxdiazol]*** $C_7H_6ON_2$, Formel IV.

**7-Chlor-5-brom-6-methyl-[benzo-1.2.3-oxdiazol]** $C_7H_4ON_2ClBr$, Formel V. Vgl. 2-Chlor-4-brom-6-diazo-3-methyl-phenol, Ergw. Bd. XV/XVI, S. 364.

IV. $CH_3\cdot$ (N=N—O) V. $Br\cdot$, $CH_3\cdot$, Cl (N=N—O)

3. ***4′-Methyl-[benzo-1′.2′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5-Methyl-benzfurazan*** $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 570)*. *B.* Man reduziert 3-Nitro-4-acetamino-toluol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung unter Kühlung, oxydiert das erhaltene 3-Hydroxylamino-4-acetamino-toluol mit Ferrichlorid, versetzt das Oxydationsprodukt mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung und destilliert mit Wasserdampf (GREEN, ROWE, *Soc.* **111**, 619). — F: 37° (G., R., *Soc.* **101**, 2456; **111**, 620).

$CH_3\cdot$ (=N, =N >O)

4. ***Benzimidazol-2.3-oxyd*** $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, s. Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 35.

(N >O, NH—CH)

## 3. 2-Methyl-benzimidazol-2.3-oxyd $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, s. Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 37.

(N >O, NH—C—$CH_3$)

## 4. 4.5-Dimethyl-2-α-furyl-imidazol, 4.5-Dimethyl-2-α-furyl-glyoxalin

$C_9H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C—N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix} > C\cdot C\cdot O\cdot CH, \; HC—CH$.

**1-Oxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-imidazol** bezw. **4.5-Dimethyl-2-α-furyl-imidazol-3-oxyd** bezw. **4.5-Dimethyl-2-α-furyl-imidazolenin-1.5-oxyd** $C_9H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C—N \\ CH_3\cdot C\cdot N(OH) \end{matrix} > C\cdot C_4H_3O$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C—NH \\ CH_3\cdot C\cdot N(:O) \end{matrix} > C\cdot C_4H_3O$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C=N \\ CH_3\cdot C—O—N \end{matrix} > CH\cdot C_4H_3O$.

*B.* Aus 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-$\Delta^3$-imidazolin (S. 581) beim Erhitzen auf 112—115° oder beim Umkrystallisieren aus Aceton (DIELS, *B.* **51**, 971). — Krystallkörner (aus Methanol oder Alkohol). F: 170—171° (D.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol und Alkohol, sehr leicht in der Wärme, schwer in siedendem Aceton und Essigester (D.). — Liefert beim Übergießen mit wenig Wasser 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-$\Delta^3$-imidazolin zurück; mit Säuren oder Alkalilaugen entstehen die entsprechenden Salze des 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-$\Delta^3$-imidazolins (D.). Gibt mit Phenylisocyanat in warmem Pyridin eine Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3$ [Krystalle (aus Benzol). F: 152°] (D., SALOMON, *B.* **52**, 47).

# C. Stammkerne $C_nH_{2n-10}ON_2$.

## 1. Stammkerne $C_9H_8ON_2$.

1. ***5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Äthenyl-benzamidoxim*** $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix} N—C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 575)*. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-$\Delta^3$-imidazolin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 114) mit Chromschwefelsäure (DIELS, *B.* **51**, 969). — Riecht wie Gaultheriaöl. $Kp_{763}$: 252—253° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton.

2. ***2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol*** $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3$ (N—N). *B.* Beim Erwärmen von N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (STOLLÉ, *B.* **45**, 282). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Wasser. — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

3. ***O.N-Äthenyl-[2-amino-benzaldoxim],*** „Benzo-methyl-heptoxdiazin" $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 576)*. Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Riecht nach Mäuseexkrementen. F: 169—171° (v. AUWERS, *B.* **52**, 1331, 1334). $Kp_{15}$: 191° (unter geringer Zersetzung). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure; wird aus diesen Lösungen durch Basen wieder ausgefällt. — Färbt sich am Licht allmählich rötlich. Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Acetamino-benzaldoxim. Durch verd. Alkalilaugen erfolgt je nach den Versuchsbedingungen schon in der Kälte Aufspaltung zu 2-Acetamino-benzaldoxim oder 2-Amino-benzaldoxim. — $C_9H_8ON_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich. — $C_9H_8ON_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich.

2. **4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazolenin-1.5-oxyd** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C{=}N$, $CH_3\cdot C{-}O{-}N$ $>CH\cdot C_6H_5$. Vgl. 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol, Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 46.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-14}ON_2$.

**[Naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], [Naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{10}H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 578)*. *B.* Durch Oxydation von α-Nitroso-β-naphthylamin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung in kaltem Alkohol; entsteht auch aus β-Nitroso-α-naphthylamin beim Behandeln mit neutraler Natriumhypochlorit-Lösung in Alkohol (GREEN, ROWE, *Soc.* **111**, 618). Bei der Destillation von Naphthochinon-(1.2)-dioxim in alkal. Lösung mit Wasserdampf (G., R.). Beim Behandeln von [Naphtho-1'.2':3.4-furazan]-2.5-oxyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (FORSTER, BARKER, *Soc.* **103**, 1922). — Nadeln von bittermandelölartigem Geruch. F: 78° (G., R.), 79° (F., B.). — Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G., R.).

**3'(oder 4')-Nitro-[naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 3'(oder 4')-Nitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{10}H_5O_3N_3$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben x.x-Dinitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan] (s. u.) beim Behandeln von [Naphtho-1'.2':3.4-furazan] mit 3—4 Mol 95%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure anfangs in der Kälte, dann bei 40° (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 70, 73). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 147°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilauge. Liefert beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig Phthalsäure. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung [F: 94°; löslich in Alkalien].

I. ($O_2N$) II. ($O_2N$)

**5'(oder 8')-Nitro-[naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5'(oder 8')-Nitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{10}H_5O_3N_3$, Formel III oder IV. *B.* Beim Behandeln von [Naphtho-1'.2':3.4-furazan] mit 1,5 Mol 95%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure in der Kälte (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 69, 72). — Nadeln (aus Salpetersäure). F: 143°. — Bleibt beim Kochen mit Alkalilauge oder alkal. Natriumhypochlorit-Lösung unverändert. Gibt beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig 3-Nitro-phthalsäure.

III. ($O_2N$) IV. ($NO_2$)

**x.x-Dinitro-[naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], x.x-Dinitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{10}H_4O_5N_4 = C_{10}H_4ON_2(NO_2)_2$. *B.* s. o. bei 3'(oder 4')-Nitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 70, 72). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilauge. Gibt beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig 3-Nitro-phthalsäure. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man eine in rotbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung [F: 98°; löslich in Alkalien].

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-16}ON_2$.

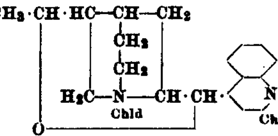
**1. Phenazin-9.10-oxyd** $C_{12}H_8ON_2$, Formel I.

**2.6 - Difluor - phenazin - 9.10 - oxyd** $C_{12}H_6ON_2F_2$, Formel II. Vgl. 2.6-Difluor-phenazin-9-oxyd, Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 60.

I. II.

**2. Isocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

a) *α-Isocinchonin,* Cinchonilin $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 583)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 161) und von β-Oxyhydrocinchonin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) in Gegenwart von rotem Phosphor auf 110° oder mit starker Schwefelsäure (LÉGER, *C. r.* **166**, 904; **168**, 404, 405; *Bl.* [4] **23**, 328, 331; **25**, 261, 263; JUNGFLEISCH, LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 73, 77, 90, 94). — Krystalle (aus Essigester). F: 126° bis 127° (RABE, BÖTTCHER, *B.* **50**, 130). $[\alpha]_D^{11}$: +52,9° (absol. Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{20}$: +51,6° (absol. Alkohol; c = 1) (R., B.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und bei Gegenwart von 1 und 2 Mol Salzsäure in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. Fluoresciert in festem Zustand im ultravioletten Licht weißlichblau (R., MARSCHALL, *A.* **382**, 361 Anm. 3). — Schwefelsaure Permanganat-Lösung wird durch α-Isocinchonin nur langsam entfärbt (R., B.). Bleibt beim Kochen mit verd. Salzsäure unverändert (R., B.). Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und wenig rotem Phosphor auf dem Wasserbad Hydrobromcinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 126) neben geringen Mengen Apocinchonin (ebenda, S. 131), β-Isocinchonin (s. u.) und „δ-Cinchonin" (Gemisch von α- und β-Cinchonhydrin) (ebenda, S. 125) (LÉ., *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 137; vgl. a. J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 132). Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und wenig rotem Phosphor erhält man Hydrojodcinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 126) und wenig Hydrojodapocinchonin (LÉ., *C. r.* **166**, 471; *Bl.* [4] **23**, 240; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 134). Beim Erhitzen mit verd. Phosphorsäure im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit verd. Essigsäure im Kohlendioxyd-Strom unter Lichtabschluß entsteht Oxydihydrocinchonicin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 477) (R., B.).




b) *β-Isocinchonin,* Cinchonigin $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 585)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 161) und von β-Oxyhydrocinchonin mit 50%iger Bromwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor oder mit starker Schwefelsäure (LÉGER, *C. r.* **166**, 904; **168**, 404, 405; *Bl.* [4] **23**, 328, 331; **25**, 261, 263; JUNGFLEISCH, LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 73, 77, 90, 94). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von α-Isocinchonin (s. o.) und von Apocinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 131) mit konz. Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor auf dem Wasserbad (LÉ., *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 137, 140; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 132, 149). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und bei Gegenwart von 1 und 2 Mol Salzsäure in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Gegenwart von rotem Phosphor auf dem Wasserbad Hydrobromcinchonin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 126) neben geringen Mengen Apocinchonin und Hydrobromapocinchonin (ebenda, S. 126) (LÉ., *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 138; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 111).

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-18}ON_2$.

**1. Stammkerne** $C_{14}H_{10}ON_2$.

1. ***4.5-Diphenyl-1.2.3-oxdiazol*** $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**4.5-Diphenyl-1.2.3-thiodiazol** $C_{14}H_{10}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & N \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-benzoyl-diazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 395) mit Schwefelwasserstoff in Alkohol in Gegenwart von wenig Ammoniak (STAUDINGER, SIEGWART, *B.* **49**, 1921). — Krystalle

(aus Äther). F: 93—94°. — Färbt sich am Licht gelb. Spaltet beim Erhitzen für sich oder in hochsiedenden Lösungsmitteln Stickstoff ab. Beim Kochen in Naphthalin erhält man Tetraphenylthiophen.

2. ***3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol, O.N-Benzenyl-benzamidoxim,*** „Dibenzenylazoxim" $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} N\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 587).* *B.* Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von Benzaldoximperoxyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 122) im geschlossenen Gefäß (ROBIN, *A. ch.* [9] **16**, 89). — Macht in saurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei (R., *A. ch.* [9] **16**, 88).

**3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol-4 (bezw. 4.5)-oxyd,** „Dibenzenyloxoazoxim" $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} O:N\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} O\diagup N\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 > C\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 588).* *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von α-Benzaldoxim in Benzol mit Jod und Soda-Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 341; R., *A. ch.* [9] **16**, 83). Aus Benzaldoximperoxyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 122) beim Kochen mit Benzol oder bei längerem Aufbewahren mit Jod und Soda in wäßrig-benzolischer Suspension (R., *C. r.* **169**, 695, 696; *A. ch.* [9] **16**, 91, 92). — Farblose Nadeln, die sich an der Luft schnell braun färben. F: 135° (Zers.) (R., *A. ch.* [9] **16**, 87). — Verbindung mit Jod $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2I$. *B.* Aus den Komponenten in Äther (R., *A. ch.* [9] **16**, 88). Goldglänzende Nadeln. F: ca. 140° (Zers.). Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform und Benzol. Liefert mit Natriumthiosulfat-Lösung in Äther oder Benzol Dibenzenyloxoazoxim zurück.

**3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol,** „Dibenzenylazosulfim" $C_{14}H_{10}N_2S = \begin{matrix} N\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot N \end{matrix}$ *(S. 589).* *B.* Aus N-Thiobenzoyl-benzamidin durch Oxydation mit Salpetersäure oder Brom (MATSUI, *C.* **1911 I**, 982).

3. ***3.4-Diphenyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Diphenyl-furazan*** $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**3.4-Diphenyl-furazan-oxyd, Diphenylfuroxan** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot N:O \end{matrix}$ *(S. 590).* *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von aci-Phenylnitromethan mit trocknem Chlorwasserstoff und Behandeln des entstandenen Benzhydroximsäurechlorids mit konz. Soda-Lösung in Äther (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **84**, 692, 712). Beim Behandeln von Phenylglyoxylsäureoxim mit Jod und Soda-Lösung (BOUGAULT, *Bl.* [4] **25**, 386; vgl. a. B., *C. r.* **165**, 593). — F: 114—115° (ST., J.), 118° (B., *Bl.* [4] **25**, 386). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Benzol und Chloroform (B., *C. r.* **165**, 593).

4. ***2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol*** $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} N\text{—}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 591).* *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzal-benzhydrazid in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 388). Bei längerem Kochen von N.N'-Dibenzoylhydrazin mit Oxalylchlorid in Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 52). Aus 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 590) beim Erhitzen auf 280° (ST., KRAUCH, *B.* **45**, 3310; vgl. ST., LEVERKUS, *B.* **46**, 4078). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther oder Benzol). F: 139—140° (F.). — Verbindung mit Chlor + Jod $C_{14}H_{10}ON_2 + Cl + I$. *B.* Aus Benzal-benzhydrazid durch Einw. von Chlor und Jod in Tetrachlorkohlenstoff (ST.). Beim Behandeln von 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol mit Chlor und Jod (ST.). Gelbe Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff), Prismen (aus Chloroform und Benzol). F: 151°. Wird durch Wasser in der Kälte nicht angegriffen; beim Kochen mit Wasser entweichen Joddämpfe. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod ab. — $C_{14}H_{10}ON_2 + HBr$. Pulver. F: 200° (ST.).

**2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol** $C_{14}H_9O_3N_3 = \begin{matrix} N\text{—}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin mit überschüssigem Thionylchlorid im Rohr auf 100° (STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* **46**, 4079). Beim Erhitzen von 4-[4-Nitro-benzoyl]-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 590) auf 300° und von 4-Benzoyl-2-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 591) auf 300—320° (ST., L.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 209°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

5. ***Anhydro-[1-hydrazino-4-methyl-xanthon]*** $C_{14}H_{10}ON_2$, Formel I.

Anhydro-[1-hydrazino-4-methyl-thioxanthon] $C_{14}H_{10}N_2S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon mit Hydrazinhydrat und Alkohol in Gegenwart von etwas Kupferchlorür im Rohr auf 180° (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* 49, 2495). — Prismen (aus Dichlorbenzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 251° (korr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Die alkoh. Lösung gibt mit Salzsäure eine gelbe Färbung und zeigt dann grüne Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz und gelber Farbe, die beim Erwärmen in Olivgrün übergeht. Die Lösung in Essigsäure ist gelblich, fluoresciert schwach grün und gibt mit Ferrichlorid-Lösung ein dunkelviolettes Produkt. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

## 2. Stammkerne $C_{16}H_{14}ON_2$.

1. ***Stammkern*** $C_{16}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C(:N)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:C(\cdot NH)\cdot C_6H_5$ (N—NH).

Anhydro-{[β-(α-phenyl-hydrazino)-β-phenyl-vinyl]-phenacyl-sulfon} $C_{22}H_{18}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot C(:N)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH:C(\cdot N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (N—N·C₆H₅). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 52.

2. ***3.4-Dibenzyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Dibenzyl-furazan*** $C_{16}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $N\cdot O\cdot N$.

3.4-Dibenzyl-furazan-oxyd, Dibenzyl-furoxan $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $N\cdot O\cdot N:O$. *B.* Beim Behandeln von Phenylbrenztraubensäureoxim mit Jod und Soda-Lösung (BOUGAULT, *C. r.* 165, 592; *Bl.* [4] 25, 385). — F: 75°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

## 3. 3-[δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-5-α-furyl-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{16}ON_2$ =

HC——CH  $H_2C$——$C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
HC·O·C——HC·NH·N

1-Phenyl-3-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-5-α-furyl-Δ²-pyrazolin $C_{23}H_{20}ON_2$ =
HC——CH  $H_2C$——$C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
HC·O·C——HC·N($C_6H_5$)·N
. *B.* Beim Erwärmen von Cinnamalfurfuryliden-aceton mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2701). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Fluoresciert stark. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Äther. — Gibt die KNORRsche Pyrazolin-Reaktion. Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) und Benzoesäure.

## 4. Stammkerne $C_{22}H_{26}ON_2$.

1. ***2.5-Bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol*** $C_{22}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-methyl-5-isopropyl-benzoyl]-hydrazin auf 260—280° (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* 38, 1359). — Prismen (aus Methanol). F: 111,5° (korr.). Löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Benzin und Aceton, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***2.5-Bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol*** $C_{22}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-methyl-6-isopropyl-benzoyl]-hydrazin auf mindestens 200° (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* 38, 1365). — Nadeln (aus Methanol). F: 132,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Benzol, Benzin, Chloroform, Äther und Aceton.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-20}ON_2$.

**[Cumarono-2'.3':2.3-chinoxalin]** („Cumarophenazin") $C_{14}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 597)*. *B.* Beim Erwärmen von 2.2-Dichlor-cumaranon oder 2.2-Dibrom-cumaranon mit o-Phenylendiamin in Eisessig oder Alkohol (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **45**, 161, 162).

## H. Stammkerne $C_nH_{2n-22}ON_2$.

**α-Furyl-bis-[5-(α.γ-butadienyl)-pyrryl-(2)]-methan, 5.5'-Furfuryliden-bis-[2-(α.γ-butadienyl)-pyrrol]** $C_{21}H_{20}ON_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[α.γ-Butadienyl]-pyrrol mit Furfurol auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, *B.* **45**, 746). — Niederschlag (aus Pyridin + Alkohol). F: 132°.

$[CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C{<}^{HC=CH}_{NH}{>}C-]_2CH\cdot C_4H_3O$

## J. Stammkerne $C_nH_{2n-26}ON_2$.

1. **Furfuryliden-di-indolizin** $C_{21}H_{16}ON_2 = (NC_8H_6)_2CH\cdot C_4H_3O$. *B.* Aus Indolizin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) und Furfurol in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **45**, 744). — Farbloses Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 148—149°. Färbt sich an der Luft blau.

2. **Furfuryliden-bis-[5-methyl-indolizin]** $C_{23}H_{20}ON_2 = [NC_8H_5(CH_3)]_2CH\cdot C_4H_3O$. *B.* Aus 5-Methyl-indolizin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 125) und Furfurol in Alkohol (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 677). — Farbloses Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Alkohol. Wird beim Schmelzen oder beim Aufbewahren an der Luft blau.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-32}ON_2$.

**[(Phenanthreno-9'.10':3.4)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-1.2-pyran]** $C_{23}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 6-Oxo-5-[2-amino-phenylimino]-3.4-diphenylen-5.6-dihydro-[1.2-pyran] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 274) mit Eisessig oder von 6-Oxo-5-[2-amino-phenylimino]-3.4-diphenylen-tetrahydropyran in Eisessig unter Luftzutritt (BESCHKE, *A.* **398**, 298). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 271°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

## L. Stammkerne $C_nH_{2n-34}ON_2$.

**2.5-Dibenzhydryl-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C{\overset{N-N}{\cdot O\cdot}}C\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von N.N'-Bis-[diphenylacetyl]-hydrazin mit Phosphoroxychlorid in Benzol (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1131). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 162°.

**2.5-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{20}ON_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CCl\cdot C{\overset{N-N}{\cdot O\cdot}}C\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 2.5-Dibenzhydryl-1.3.4-oxdiazol mit Phosphorpentachlorid in Benzol (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1131). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 165°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Eisessig, Aceton, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Alkohol. Färbt sich beim Schmelzen rot. — Gibt beim Schütteln mit überschüssigem Quecksilber in Benzol 2.5-Bis-diphenylmethylen-1.3.4-oxdiazolin (S. 580).

**2.5-Bis-[α-brom-benzhydryl]-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{20}ON_2Br_2$ = $(C_6H_5)_2CBr\cdot\overset{N\text{—}N}{C\cdot O\cdot C}\cdot CBr(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibenzhydryl-1.3.4-oxdiazol beim Behandeln mit Brom in wenig Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von etwas Phosphorpentabromid (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1132). — Krystalle (aus Essigester oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 179°. Leicht löslich in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwer in Alkohol und Äther.

## M. Stammkerne $C_nH_{2n-36}ON_2$.

**2.5-Bis-diphenylmethylen-1.3.4-oxdiazolin** $C_{28}H_{20}ON_2$ = $(C_6H_5)_2C:\overset{N=N}{C\cdot O\cdot C}:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Schütteln von 2.5-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.3.4-oxdiazol mit überschüssigem Quecksilber in Benzol (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1132). — Dunkelbraunrote, grünlich fluorescierende Krystalle (aus Benzol). F: 174°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther. — Lagert in der Kälte Chlor oder Brom an unter Bildung von 2.5-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-1.3.4-oxdiazol bezw. 2.5-Bis-[α-brom-benzhydryl]-1.3.4-oxdiazol. Liefert mit Chlorwasserstoff ein Anlagerungsprodukt vom Schmelzpunkt 130°.

## N. Stammkerne $C_nH_{2n-38}ON_2$.

**2.5-Di-[fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot\overset{N\text{—}N}{C\cdot O\cdot C}\cdot CH<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erwärmen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd in Benzol auf dem Wasserbad (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (Blaufärbung). Löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in Methanol und Alkohol, kaum löslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln eine intensive Blaufärbung, die beim Erkalten wieder verschwindet.

**2.5-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{16}ON_2Cl_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CCl\cdot\overset{N\text{—}N}{C\cdot O\cdot C}\cdot CCl<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Di-[fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2346). Durch Einw. von Thionylchlorid auf N.N'-Bis-[diphenylen-acetyl]-hydrazin (ST., M., W.). — Prismen (aus Benzol). F: 227°. Leicht löslich in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol unter Blaufärbung 2.5-Difluorenyliden-1.3.4-oxdiazolin. Bei längerem Kochen mit Alkohol erhält man 2.5-Bis-[9-äthoxy-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol (S. 585). — Die Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln färben sich beim Erhitzen tiefblau.

## O. Stammkerne $C_nH_{2n-40}ON_2$.

**2.5-Difluorenyliden-1.3.4-oxdiazolin** $C_{28}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>C:\overset{N=N}{C\cdot O\cdot C}:C<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Schütteln von 2.5-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol mit Quecksilber in Benzol (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2347). — Hellblaues Produkt (aus Benzol). Färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen allmählich tiefblau und verblaßt oberhalb 260°, ohne bis 360° zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt beim Erhitzen in flüssigem Paraffin eine intensive Blaufärbung; oberhalb 280° tritt hierbei Zersetzung und Entfärbung ein.

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

**5-Oxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-Δ³-imidazolin** $C_9H_{12}O_2N_2$, Formel I.

**1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-Δ³-imidazolin** $C_9H_{12}O_3N_2$, Formel II. *B.* Aus Diacetylmonoxim, Furfurol und 25%igem Ammoniak in Alkohol bei höchstens 65° (DIELS, *B.* **51**, 970). — Krystalle (aus verd. Methanol), Prismen (aus Wasser). F: 112—113° (Zers.).

I. $CH_3\cdot C{=}N$ / $HO$, $CH_3 > C{-}NH$ / $> CH\cdot C\cdot O\cdot CH$ / $HC{-}CH$

II. $CH_3\cdot C{=}N$ / $HO$, $CH_3 > C\cdot N(OH)$ / $> CH\cdot C\cdot O\cdot CH$ / $HC{-}CH$

Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure sowie in Ammoniak und verd. Alkalilaugen. — Wird am Licht gelb. Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sowie bei kurzem Kochen mit Aceton in 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-α-furyl-imidazol (S. 574) über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach violett und wird auf Zusatz einer Spur verd. Salpetersäure grün. — Hydrochlorid. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Leicht löslich in Wasser.

### 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

**Oxy-Verbindungen $C_6H_4O_2N_2$.**

1. *6-Oxy-[benzo-1.2.3-oxdiazol]* $C_6H_4O_2N_2$, Formel III.

III. HO·(Benzolring)—N=N—O (Ring)   IV. $CH_3\cdot O\cdot$(Benzolring)—N=N—S (Ring)

**6-Methoxy-[benzo-1.2.3-thiodiazol]** $C_7H_6ON_2S$, Formel IV. *B.* Aus 6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol (S. 249) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf 190—195° und Behandeln des Reaktionsprodukts (3-Methoxy-6-amino-phenylmercaptan) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Eiskühlung (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* **407**, 208). — Nadeln (aus Benzin). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und Wasser, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 200° 2.6-Dimethoxy-thianthren (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 643).

2. *4′-Oxy-[benzo-1′.2′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5-Oxy-benzfurazan* $C_6H_4O_2N_2$, Formel V.

**5′-Chlor-4′-methoxy-[benzo-1′.2′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 6-Chlor-5-methoxy-benzfurazan** $C_7H_5O_2N_2Cl$, Formel VI. *B.* Bei der Destillation einer alkal. Lösung von 5-Chlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-dioxim mit Wasserdampf (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2458). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

V. HO·(Benzolring)(=N, =N)>O   VI. $CH_3\cdot O\cdot$, Cl·(Benzolring)(=N, =N)>O   VII. $C_2H_5\cdot O\cdot$, Cl·(Benzolring)(=N, =N)>O   VIII. HO·(Benzolring)(=N, =N)>Se

**5′-Chlor-4′-äthoxy-[benzo-1′.2′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 6-Chlor-5-äthoxy-benzfurazan** $C_8H_7O_2N_2Cl$, Formel VII. *B.* Bei der Destillation einer alkal. Lösung von 5-Chlor-4-äthoxy-benzochinon-(1.2)-dioxim mit Wasserdampf (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2458). — Gelbliche Prismen. F: 48°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

**4′-Oxy-[benzo-1′.2′:3.4-(1.2.5-selenodiazol)]** $C_6H_4ON_2Se$, Formel VIII. *B.* Aus 3.4-Diamino-phenol bei Einw. von Natriumhydroselenit oder von seleniger Säure in wäßr. Lösung (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf gegen 209° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilaugen mit gelbroter bis roter Farbe.

## 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. **5-Oxy-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol** $C_8H_6O_2N_2$ = $HO\cdot\overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot O\cdot\overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5), S. 590.

**5-Methoxy-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol** $C_9H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot\overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot O\cdot\overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolons-(5) beim Behandeln mit Methyljodid (Schestakow, *B.* 45, 3273; vgl. Stollé, Leverkus, *B.* 46, 4077). — F: 114°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° Benzoylhydrazin, Methanol und Kohlendioxyd.

2. **4.5-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-4.5-endoimino-oxazolin** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $HN\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)\text{——}N\\ C(CH_3)\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$.

**4.5-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-4.5-endoanilo-oxazolin** $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)\text{——}N\\ C(CH_3)\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Oxido-4.5-dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazolin (S. 457) mit Phenylisocyanat (Diels, Riley, *B.* 48, 900). — Krystalle (aus Methanol). F: 164—165°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Wasser, Äther und Petroläther.

## 4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

### Oxy-Verbindungen $C_{10}H_6O_2N_2$.

1. ***7'-Oxy-[naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 7'-Oxy-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]*** $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

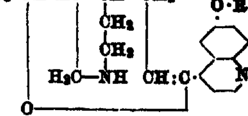
**7'-Methoxy-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{11}H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5\!<\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Aus 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 634) beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Methanol, neben 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim; entsteht auch aus letztgenannter Verbindung beim Erhitzen der verdünnten alkalischen Lösung auf dem Wasserbad (O. Fischer, Hammerschmidt, *J. pr.* [2] 94, 26). — Nadeln (aus Petroläther). F: 129°. Färbt sich am Licht rötlich.

2. ***5'-Oxy-[naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5'-Oxy-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]*** $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

**5'-Methoxy-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]** $C_{11}H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5\!<\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Neben 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim beim Kochen von 2-Nitroso-1-oxy-5-methoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 633) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Methanol bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (O. Fischer, Bauer, *J. pr.* [2] 94, 18). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Toluol, schwer in Äther, Petroläther und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

## 5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

### Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2N_2$.




1. ***Verbindung*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Isochinicin, Isochinotoxin** $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$)[1]). Zur Konstitution vgl. Konopnicki, Suszko, *C.* 1930 I, 232. — *B.* Aus dem sauren Sulfat des Isochinidins (S. 583) beim Erhitzen auf 135—145° (Pfannl, Wöl-

[1]) Die hier beschriebenen Verbindungen werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] zum Unterschied von neu aufgefundenen Stereoisomeren als β-Isochinicin bezw. β-Isochinidin bezeichnet; vgl. dazu Ludwiczakówna, Suszko, *C.* 1935 II, 1552; 1936 I, 1231, 1578; Domański, Su., *R.* 54 [1935], 481; Henry, Solomon, Gibbs, *Soc.* 1935, 966.

FEL, *M.* 34, 967). — Rötlichbraunes Öl, das beim Aufbewahren unter vermindertem Druck zu einer amorphen Masse erstarrt. — Sulfat. $[\alpha]_D$: —8,7° (Wasser; c = 2). — Oxalat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: —9,8° (Wasser; c = 2).

2. *Verbindung* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Isochinidin, Isoconchinin** $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$) *(vgl. a. Hptw. Bd. XXIII, S. 506, Z. 13 v. u.)* [1]). Zur Konstitution vgl. KONOPNICKI, SUSZKO, *C.* 1930 I, 232. — *B.* Beim Erhitzen von Chinidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 164) mit 66,5%iger Schwefelsäure auf 100° (PFANNL, *M.* 32, 241, 243, 250; PANETH, *M.* 32, 260; PF., WÖLFEL, *M.* 34, 966). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol oder ammoniakhaltigem Wasser), wasserfreie Nadeln (aus Benzin). Schmilzt wasserfrei bei 142° (korr.) (PF.). $[\alpha]_D$: —9° (97%iger Alkohol; p = 1,4) (PF.). — Das saure Sulfat liefert beim Erhitzen auf 135—145° Isochinicin (S. 582) (PF., W.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI$. Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löst sich bei 30° in 259 Tln. Wasser (PF.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen. Äußerst leicht löslich (PF.). $[\alpha]_D$: —35,5° (Wasser; p = 1,4) (PF.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. $[\alpha]_D$: +10,2° (Wasser; p = 2) (PF.). — Saures Tartrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Löslich in ca. 170 Tln. Wasser (PF.).

CH₂·CH·HC—CH—CH₂ … H₂C—N—CH·CH· … O·R

## 6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_2$.

**3-[3-Oxy-cumaronyl-(2)]-1.2-benzo-phenazin** $C_{24}H_{14}O_2N_2$, Formel I.

**3-[3-Oxy-thionaphthenyl-(2)]-1.2-benzo-phenazin** $C_{24}H_{14}ON_2S$, Formel II, bezw. desmotrope Oxo-Form. *B.* Aus [3-Oxy-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 371) und o-Phenylendiaminacetat in Alkohol + Eisessig (SACHS, ÖHOLM, *B.* 47, 959). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 264°. Löslich in alkoh. Alkalilaugen mit tiefvioletter, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

I. $C_6H_4<^{C(OH)}_{O}>C$— … N … N

II. $C_6H_4<^{C(OH)}_{S}>C$— … N … N

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

**2.5-Dioxy-1.3.4-oxdiazol** $C_2H_2O_3N_2$ = HO·C(:N—N:)C·OH (HO·C·O·C·OH mit N—N).

**2.5-Bis-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_4H_6N_2S_3$ = $CH_3$·S·C·S·C·S·$CH_3$ (mit N—N) *(vgl. S. 616)*. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 611) in alkalisch-alkoholischer Lösung (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 355). — Ziemlich dünnflüssiges Öl.

**2-Methylmercapto-5-[4-nitro-benzylmercapto]-1.3.4-thiodiazol** $C_{10}H_9O_2N_3S_3$ = $O_2N·C_6H_4·CH_2$·S·C·S·C·S·$CH_3$ (mit N—N). *B.* Aus dem Kaliumsalz des 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) und 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 356). — Gelbliche Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther.

[1]) Vgl. S. 582 Anm.

**Bis - [5 - methylmercapto - 1.3.4 - thiodiazolyl - (2)] - disulfid** $C_6H_6N_4S_6$ = $\left[CH_3\cdot S\cdot \overset{N\text{---}N}{\overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}}\cdot S\text{--}\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) in verd. Alkalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] **93**, 355). — Citronengelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

**3-Methyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-furazan** $C_9H_8O_3N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ über $N\cdot O\cdot N$.

**3 - Methyl - 4 - [3 - methoxy - 4 - äthoxy - phenyl] - furazan** $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ über $N\cdot O\cdot N$. *B.* Aus Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furoxan (s. u.) beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure sowie neben dem bei 150° schmelzenden Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-glyoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 693) bei der Reduktion mit Zink und Eisessig (PUXEDDU, *G.* **43** I, 134, 136). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalilaugen.

**3-Methyl-4-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furazan-oxyd, Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furoxan, „Diisonitrosoäthylisoeugenolperoxyd"** $C_{12}H_{14}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ über $N\cdot O\cdot N{:}O$ oder $(CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ über $O{:}N\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Zufügen von konz. Kaliumnitrit-Lösung zu einer Lösung von Isoeugenoläthyläther in Eisessig unter Kühlung mit einer Kältemischung (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **21** I, 46; *G.* **43** I, 134). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 85°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Ligroin; unlöslich in Kalilauge (P., *G.* **43** I, 134). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in eine isomere Verbindung $C_{12}H_{14}O_4N_2$ umgelagert [Krystalle (aus Benzol); F: 172° oder gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 180° (Zers.); löslich in Kalilauge; gibt beim Kochen mit Eisessig eine rote Färbung] (P., *G.* **43** I, 135). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig niedrigschmelzendes Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-glyoxim und 3-Methyl-4-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furazan, beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure ausschließlich letztgenannte Verbindung (P., *G.* **43** I, 134, 136).

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3N_2$.

**2-[2-Oxy-phenyl]-3-[3-oxy-cumaronyl-(2)]-chinoxalin** $C_{22}H_{14}O_3N_2$, Formel I.

**2 - [2 - Oxy - phenyl]-3-[3-oxy-thionaphthenyl-(2)]-chinoxalin bezw. 2 - [2 - Oxy-phenyl] - 3 - [3 - oxo - dihydrothionaphthenyl - (2)] - chinoxalin** $C_{22}H_{14}O_2N_2S$, Formel II bezw. III. *B.* Beim Kochen von [2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-thionaphthenyl-(2)]-diketon (Ergw.

I. $C_6H_4 \lt (N, N) \gt$ Chinoxalin mit $-C{\lt}\overset{C(OH)}{O}{\gt}C_6H_4$ und $\cdot C_6H_4\cdot OH$

II. Chinoxalin mit $-C{\lt}\overset{C(OH)}{S}{\gt}C_6H_4$ und $\cdot C_6H_4\cdot OH$

III. Chinoxalin mit $-CH{\lt}\overset{CO}{S}{\gt}C_6H_4$ und $\cdot C_6H_4\cdot OH$

Bd. XVII/XIX, S. 402) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (FRIES, BARTHOLOMÄUS, *A.* **405**, 388). — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 263° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzin und Äther, schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Toluol. Löslich in Alkalilaugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

## 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3N_2$.

**Dioxy-Verbindung** $C_{28}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 2-[5-Oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 596) beim Erhitzen mit Phenol und Aluminiumchlorid auf 160° (MICHAELIS, *A.* **373**, 199). — Gelbbraunes, amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in Alkalilaugen mit roter Farbe.

[Formel: $(HO\cdot C_6H_4)_2C$ —O— $C$ ; Benzolring —N—N=C·$C_6H_5$ ; C=CH]

### 5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3N_2$.

**2.5-Bis-[9-oxy-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol** $C_{28}H_{18}O_3N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot\overset{N\!-\!-\!N}{\overset{\|\quad\ \|}{C\cdot O\cdot C}}\cdot C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}$.

**2.5-Bis-[9-äthoxy-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol** $C_{32}H_{26}O_3N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(O\cdot C_2H_5)\cdot\overset{N\!-\!-\!N}{\overset{\|\quad\ \|}{C\cdot O\cdot C}}\cdot C(O\cdot C_2H_5)\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von 2.5-Bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol (S. 580) mit Alkohol (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2348). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 290° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Äther.

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$.

**Oxo-Verbindungen $C_3H_6O_2N_2$.**

1. *3-Oxo-tetrahydro-1.2.4-oxdiazin* $C_3H_6O_2N_2$ = $HN<\begin{matrix}CO-NH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>O$.

**2-Phenyl-4-p-tolyl-3-oxo-tetrahydro-1.2.4-thiodiazin-1-dioxyd** $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot N(C_6H_5)\\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}>SO_2$. Vielleicht kommt dem „Anhydrid der Phenyl-p-tolyl-taurocarbaminsäure" (S. 259) diese Konstitution zu.

**4-Phenyl-2-benzyl-3-oxo-tetrahydro-1.2.4-thiodiazin-1-dioxyd** $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ = $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}>SO_2$. Vielleicht kommt dem „Anhydrid der Phenylbenzyl-taurocarbaminsäure" (S. 259) diese Konstitution zu.

2. *5-Oxo-2-methyl-1.3.4-oxdiazolidin, 2-Methyl-1.3.4-oxdiazolidon-(5)* $C_3H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix}HN-\!\!-NH\\ |\qquad\ |\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$.

**3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil, 3-Phenyl-2-chlor-5-phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 3-Phenyl-2-chlor-5-anilino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin** $C_{15}H_{14}N_3ClS$ = $\begin{matrix}HN-\!\!-N\cdot C_6H_5\\ |\qquad\ |\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CCl\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}N-\!\!-N\cdot C_6H_5\\ \|\qquad\ |\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot CCl\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 622). B.* {Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Acetylchlorid in siedendem Benzol .... *J. pr.* [2] **67**, 253}; BUSCH, RENNER, *B.* **67** [1934], 384; vgl. MCKEE, *Soc.* **107**, 1135). — Löslich in Wasser und Essigsäure (McK.). — Geht beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser in 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (S. 649) über (B., R.; vgl. McK.). Bei nicht zu langem Erwärmen mit Wasser sowie beim Behandeln mit kalter, sehr verd. Soda-Lösung entsteht 1.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid (McK.). — Gibt mit Alkalilauge eine gelbe Färbung (McK.).

### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

**5-Methyl-4-acetyl-1.2.3-oxdiazol** $C_5H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C-\!\!-N\\ \|\qquad\ \|\\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N\end{matrix}$ *(S. 631)* ist im Ergw. nach der Formel $(CH_3\cdot CO)_2C{:}N{:}N$ (Bd. I, S. 414) abgehandelt.

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

**1. 5′-Oxo-5-methyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:3.4-pyrazol], Lacton der 3-Methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)** $C_6H_6O_2N_2$ =

OC——C——C·CH₃
O·CH₂·C·NH·N

**2-Phenyl-5′-oxo-5-methyl-2′.5′-dihydro-[furano-3′.4′:3.4-pyrazol], Lacton der 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)** $C_{12}H_{10}O_2N_2$ =

OC——C——C·CH₃
O·CH₂·C·N(C₆H₅)·N

. *B.* Aus α-[α-Phenylhydrazono-äthyl]-tetronsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 281) beim Kochen mit wenig Acetylchlorid in Äther, mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder am besten mit salzsaurem Phenylhydrazin in Amylalkohol (Benary, *B.* 43, 1066). — Nadeln (aus Methanol). F: 151—152°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 560).

**2. Oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2N_2$.**

1. ***4(bezw. 5)-[2-Oxo-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-butyrolacton, Lacton der α-[β-Oxy-äthyl]-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure*** $C_8H_{10}O_2N_2$ =

H₂C——CH·CH₂·C——N
H₂C·O·CO HC·NH >CH

bezw.

H₂C——CH·CH₂·C·NH
H₂C·O·CO HC——N >CH.

*B.* Beim Erhitzen von δ-Phenoxy-α-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-butan-β.β-dicarbonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 564) mit konz. Salzsäure auf 150° (Pyman, *Soc.* 101, 536). — Prismen (aus Aceton). F: 110—111° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion sowie in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Äther und Benzol. — $C_8H_{10}O_2N_2$ + HCl. Zerfließliche Prismen (aus Alkohol). F: 136—137° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190—191° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**1-Methyl-4 (oder 5)-[2-oxo-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol** $C_9H_{12}O_2N_2$ =

H₂C——CH·CH₂·C——N
H₂C·O·CO HC·N(CH₃) >CH

oder

H₂C——CH·CH₂·C·N(CH₃)
H₂C·O·CO HC——N >CH.

*B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (Pyman, *Soc.* 101, 538). — Pikrat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***4(bezw. 5)-[5-Oxo-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-butyrolacton, Lacton der β-Oxymethyl-γ-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-buttersäure*** $C_8H_{10}O_2N_2$ =

H₂C——CH·CH₂·C——N
OC·O·CH₂ HC·NH >CH

bezw.

H₂C——CH·CH₂·C·NH
OC·O·CH₂ HC——N >CH.

**1-Methyl-5-[5-oxo-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, Lacton der β-Oxymethyl-γ-[1-methyl-imidazyl-(5)]-buttersäure, Pilosinin** $C_9H_{12}O_2N_2$ =

H₂C——CH·CH₂·C·N(CH₃)
OC·O·CH₂ HC——N >CH.

*B.* Aus Pilosin (S. 612) beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° (Léger, Roques, *C. r.* 155, 1090; 156, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 10; 8, 56) sowie bei der Destillation mit verd. Kalilauge oder beim Erhitzen mit verd. Kalilauge im Rohr auf 140° (Pyman, *Soc.* 101, 2269; L., R., *C. r.* 156, 1688; *J. Pharm. Chim.* [7] 8, 59). — Etwas zerfließliche Nadeln oder Tafeln (aus Essigester). F: 78—79° (korr.) (P.). $Kp_{25}$: ca. 300° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, leicht in heißem Essigester, schwer in Äther (P.). $[\alpha]_D$: +14,2° (Wasser; c = 4); das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung sinkt allmählich auf +3,1° (Aufspaltung des Lactonrings) (P.). — Entfärbt Permanganat-Lösung allmählich (P.). Bildet mit Brom in Chloroform ein braunes, öliges Perbromid (P.). — Die physiologische Wirkung ist ähnlich der des Pilocarpins, aber viel schwächer

(P., *Soc.* 101, 2264). — $C_8H_{12}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 218—219° (korr.) (P.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $C_8H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 165—167° (korr.) (P.), 166,4—167,4° (korr.) (L., R., *C. r.* 156, 1688; *J. Pharm. Chim.* [7] 8, 60). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P.). $[\alpha]_D$: +4,3° (Wasser; c = 8) (P.; L., R.). — Chloroplatinat $2C_8H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Platten (aus 60%igem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol (L., R., *C. r.* 155, 1090; 156, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] 8, 57).

3. ***3.6-Dimethyl-2-oxa-7.8-diaza-bicyclo-[2.2.3]-nonadien-(5(6).7)-on-(9)*** [1]***, Lactam der 2-Amino-4.7-dimethyl-1-oxa-3-aza-cycloheptadien-(2.4)-carbonsäure-(5)*** [1]) $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel I.

**3.6-Dimethyl-2-thia-7.8-diaza-bicyclo-[2.2.3]-nonadien-(5(6).7)-on-(9)** [1]**, Lactam der 2-Amino-4.7-dimethyl-1-thia-3-aza-cycloheptadien-(2.4)-carbonsäure-(5)** [1]) („Cyclopropylmercaptomethyl-oxy-pyrimidin") $C_8H_{10}ON_2S$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-tetrahydropyrimidin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 339) mit Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* 36, 371). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 225—227°. Unlöslich in kaltem Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure das Ausgangsmaterial zurück.

I. $CH_3 \cdot C = C — CH_2$; CO; NH; CH·CH_3; N = C — O

II. $CH_3 \cdot C = C — CH_2$; CO; NH; CH·CH_3; N = C — S

3. **4(bezw. 5)-[5-Oxo-4-äthyl-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, α-Äthyl-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-butyrolacton, Lacton der β-Oxymethyl-α-äthyl-γ-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-buttersäure, Pilocarpidin**

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ = $C_2H_5 \cdot HC — CH \cdot CH_2 \cdot C — N \rangle CH$ (OC·O·CH_2, HC·NH) bezw. $C_2H_5 \cdot HC — CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \rangle CH$ (OC·O·CH_2, HC — N)

(*S. 632*). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 32, 129. — $4C_{10}H_{14}O_2N_2 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$ (bei 120°) (JENSEN, *C.* 1913 II, 443).

**Sterisch dem Pilocarpidin entsprechendes 1-Methyl-5-[5-oxo-4-äthyl-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, Pilocarpin** $C_{11}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5 \cdot HC — CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(CH_3) \rangle CH$ (OC·O·CH_2, HC — N) (*S. 633*). Leitfähigkeitstitration: GOUBAU, *C.* 1914 II, 172; v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 283. — Pilocarpin wird nach Behandeln mit Alkalilauge (infolge Bildung von Pilocarpinsäure) physiologisch unwirksam (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 65, 211). Einw. auf die Pflanzenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 307. Über die physiologischen Wirkungen von Pilocarpin vgl. die im *Hptw.*, *S. 634* angeführte Handbuch-Literatur; vgl. ferner FÜHNER, *Bio. Z.* 76, 240; *Ar. Pth.* 82, 63; KELEMEN, *Bio. Z.* 89, 135, 338; LOEWI, *Ar. Pth.* 70, 358; POST, BRUNOW, *Ar. Pth.* 76, 243; WATERMAN, *H.* 72, 131. — Pilocarpin wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* 68, 388). Quantitative Bestimmung durch Titration des salzsauren Salzes nach VOLHARD: ELVOVE, *Am. Soc.* 32, 138. Trennung von Chinin auf Grund der Unlöslichkeit von Pilocarpinchromat in Chloroform: MEILLÈRE, *C.* 1912 II, 1494. — Salze. Optisches Verhalten der Krystalle einiger Salze des Pilocarpins: BOLLAND, *M.* 31, 412. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TRAUBE, *Bio. Z.* 42, 484; TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* 46, 112. — Veränderung der Oberflächenspannung wäßr. Lösungen durch Natriumcarbonat: TR.; TSCH.; durch Alkalilaugen oder Barytwasser: BERCZELLER, CSÁKI, *Bio. Z.* 53, 239. — $4C_{11}H_{16}O_2N_2 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$ (bei 120°) (JENSEN, *C.* 1913 II, 443). — Verbindung mit Benzaldehyd und Schwefeldioxyd $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_7H_6O + SO_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Pilocarpin in Chloroform oder Benzol und Zufügen von Benzaldehyd (M. MAYER, *G.* 40 II, 412). Krystalle. Zersetzt sich bei 105°.

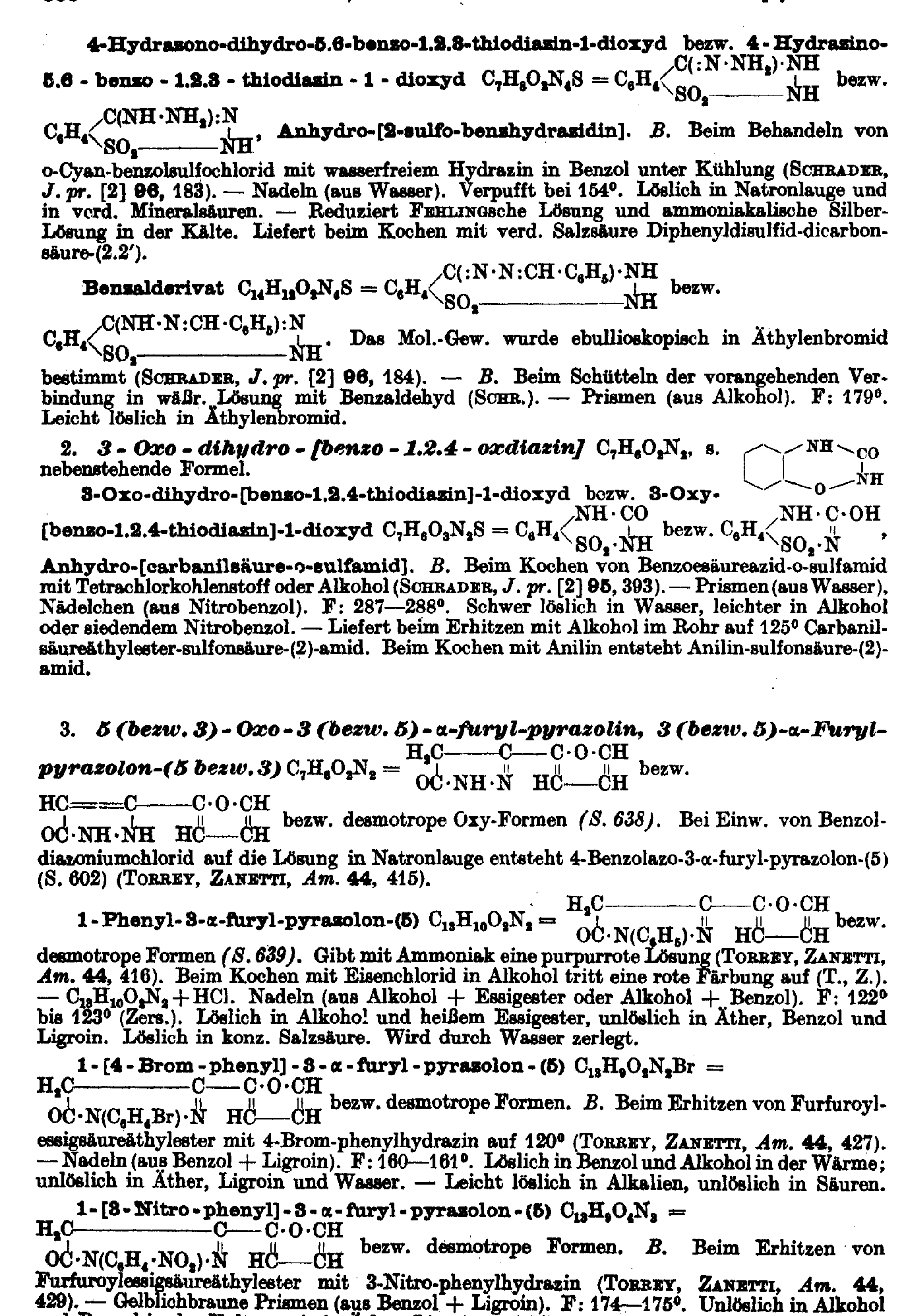
## 4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

### 1. Oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2N_2$.

1. ***4-Oxo-dihydro-5.6-benzo-1.2.3-oxdiazin*** $C_7H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO—NH, NH, —O—]

[1]) Zur Bedeutung von Oxa- (bezw. Thia-) und Aza- vgl. STELZNER, Literaturregister der Organ. Chemie, Bd. V, S. IX—XV.



**4-Hydrazono-dihydro-5.6-benzo-1.2.3-thiodiazin-1-dioxyd** bezw. **4-Hydrazino-5.6-benzo-1.2.3-thiodiazin-1-dioxyd** $C_7H_8O_2N_4S = C_6H_4\begin{cases}C(:N\cdot NH_2)\cdot NH \\ SO_2 \text{———} NH\end{cases}$ bezw. $C_6H_4\begin{cases}C(NH\cdot NH_2):N \\ SO_2 \text{———} NH\end{cases}$, **Anhydro-[2-sulfo-benzhydrazidin].** *B.* Beim Behandeln von o-Cyan-benzolsulfochlorid mit wasserfreiem Hydrazin in Benzol unter Kühlung (SCHRADER, *J. pr.* [2] **96**, 183). — Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 154°. Löslich in Natronlauge und in verd. Mineralsäuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′).

**Benzalderivat** $C_{14}H_{12}O_2N_4S = C_6H_4\begin{cases}C(:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\cdot NH \\ SO_2 \text{———} NH\end{cases}$ bezw. $C_6H_4\begin{cases}C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5):N \\ SO_2 \text{———} NH\end{cases}$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äthylenbromid bestimmt (SCHRADER, *J. pr.* [2] **96**, 184). — *B.* Beim Schütteln der vorangehenden Verbindung in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (SCHR.). — Prismen (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Äthylenbromid.

2. ***3-Oxo-dihydro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]*** $C_7H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

NH—CO, O—NH

**3-Oxo-dihydro-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-dioxyd** bezw. **3-Oxy-[benzo-1.2.4-thiodiazin]-1-dioxyd** $C_7H_6O_3N_2S = C_6H_4\begin{cases}NH\cdot CO \\ SO_2\cdot NH\end{cases}$ bezw. $C_6H_4\begin{cases}NH\cdot C\cdot OH \\ SO_2\cdot N\end{cases}$, **Anhydro-[carbanilsäure-o-sulfamid].** *B.* Beim Kochen von Benzoesäureazid-o-sulfamid mit Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 393). — Prismen (aus Wasser), Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 287—288°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol oder siedendem Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 125° Carbanilsäureäthylester-sulfonsäure-(2)-amid. Beim Kochen mit Anilin entsteht Anilin-sulfonsäure-(2)-amid.

3. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-α-furyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-α-Furyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C\text{——}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot N \quad HC\text{——}CH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{===}C\text{——}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot NH \quad HC\text{——}CH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen *(S. 638)*. Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Lösung in Natronlauge entsteht 4-Benzolazo-3-α-furyl-pyrazolon-(5) (S. 602) (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 415).

**1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{13}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C\text{——}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \quad HC\text{——}CH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 639)*. Gibt mit Ammoniak eine purpurrote Lösung (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 416). Beim Kochen mit Eisenchlorid in Alkohol tritt eine rote Färbung auf (T., Z.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester oder Alkohol + Benzol). F: 122° bis 123° (Zers.). Löslich in Alkohol und heißem Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in konz. Salzsäure. Wird durch Wasser zerlegt.

**1-[4-Brom-phenyl]-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{13}H_9O_2N_2Br$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C\text{——}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \quad HC\text{——}CH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Furfuroylessigsäureäthylester mit 4-Brom-phenylhydrazin auf 120° (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 427). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 160—161°. Löslich in Benzol und Alkohol in der Wärme; unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

**1-[3-Nitro-phenyl]-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{13}H_9O_4N_3$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C\text{——}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \quad HC\text{——}CH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Furfuroylessigsäureäthylester mit 3-Nitro-phenylhydrazin (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 429). — Gelblichbraune Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 174—175°. Unlöslich in Alkohol und Benzol in der Kälte sowie in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine grünlichbraune, mit salpetriger Säure eine rote Färbung.

**1-Phenyl-5-α-furyl-pyrazolon-(3)** $C_{13}H_{10}O_2N_2$ = 
$$\begin{array}{l} HC{=\!=}C{-}{-}{-}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5 \quad HC{-}{-}CH \end{array}$$
bezw. desmotrope Form. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen eines Gemisches von Furfuroylessigsäureäthylester und β-Acetyl-phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Torrey, Zanetti, *Am.* **44**, 429). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilaugen und konz. Säuren. — Gibt mit salpetriger Säure ein grünes Nitrosoderivat.

**2-Methyl-1-phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 
$$\begin{array}{l} HC{=\!=}C{-}{-}{-}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \quad HC{-}{-}CH \end{array}$$
. *B.* Beim Erhitzen von Furfuroylessigsäureäthylester mit β-Methyl-phenylhydrazin auf 150° (Torrey, Zanetti, *Am.* **44**, 425). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) mit Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 90—100° (T., Z., *Am.* **44**, 422). — Nicht ganz rein erhalten. Hellbraune, amorphe, äußerst hygroskopische Masse (aus Chloroform durch Ligroin gefällt). — $C_{14}H_{12}O_2N_2$ + HCl. Braungelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und heißem Chloroform, schwer in Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $C_{14}H_{12}O_2N_2$ + HBr. Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 194° (Zers.). Löslich in Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — $C_{14}H_{12}O_2N_2$ + HI. Nadeln (aus Alkohol + Benzol oder aus Acetonitril). F: 192—193° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Sehr unbeständig. — Pikrat $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

**1-[4-Sulfo-phenyl]-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{13}H_{10}O_5N_2S$ = 
$$\begin{array}{l} H_2C{-}{-}{-}{-}C{-}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N \quad HC{-}{-}CH \end{array}$$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Furfuroylessigsäureäthylester mit dem Natriumsalz der Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) auf 170° (Torrey, Zanetti, *Am.* **44**, 428). — Tafeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser), die beim Aufbewahren braun werden. Schwärzt sich bei 295°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung.

**2-Methyl-1-phenyl-4-nitroso-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{14}H_{11}O_3N_3$ = 
$$\begin{array}{l} ON\cdot C{=\!=}C{-}{-}{-}C\cdot O\cdot CH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \quad HC{-}{-}CH \end{array}$$
. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 2-Methyl-1-phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) (s. o.) mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Torrey, Zanetti, *Am.* **44**, 425). — Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol in der Wärme, sehr schwer löslich in Äther. — $C_{14}H_{11}O_3N_3$ + HCl. Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 189°. Wird schon durch absol. Alkohol zerlegt.

## 2. Oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$.

1. ***2'-Oxo-5.4'-dimethyl-[(1.2-pyrano-6'.5':3.4-pyrazol], 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)], Lacton der β-[5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolyl-(4)]-crotonsäure*** $C_8H_8O_2N_2$, Formel I (R = H).

**2'-[2.4-Dichlor-phenyl]-4.5'-dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)]** $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$, Formel I (R = $C_6H_3Cl_2$). *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit 2.4-Dichlor-phenylhydrazin bis auf 180° (Bülow, *B.* **51**, 415). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 223°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform und siedendem Eisessig, schwerer in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und Aceton, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 95—96°.

I. $CH_3\cdot C{-}{-}{-}C{<}^{C(CH_3)=CH}$ ; $N{-}N(R){-}C{-}O{-}CO$

II. $CH_3\cdot C{-}{-}{-}C{<}^{CO-O}$ ; $N{-}N(R){-}C{-}CH{=}C\cdot CH_3$

2. ***2'-Oxo-5.6'-dimethyl-[(1.2-pyrano)-4'.3':3.4-pyrazol], 6.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':3.4-pyron-(2)]*** $C_8H_8O_2N_2$, Formel II (R = H).

**2'-Phenyl-6.5'-dimethyl-[pyrazolo-4'.3':3.4-pyron-(2)], „Anhydro-dehydracetsäurephenylhydrazon"** $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel II (R = $C_6H_5$) *(S. 642)*. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-3-methyl-5-acetonyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 571) (Benary, *B.* **43**, 1073).

3. **Lactam der β-Isopropenyl-γ-[5-amino-3-methyl-isoxazolyl-(4)]-buttersäure** bezw. **der β-Isopropenyl-γ-[5-imino-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-buttersäure** $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)(CH_2{:})C\cdot HC\langle{}^{CH_2 — C\cdot C(CH_3)}_{CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C — O}\rangle N$ bezw. $(CH_3)(CH_2{:})C\cdot HC\langle{}^{CH_2 — CH\cdot C(CH_3)}_{CH_2\cdot CO\cdot N:C — O}\rangle N$. — **Rechtsdrehende Form** *(S. 643)*. *B.* Beim Behandeln von linksdrehendem 6-Cyan-dihydrocarvon (Ergw. Bd. X, S. 305) mit Amylnitrit in Natriumäthylat-Lösung bei 0° (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1880). — F: 138—139°. $[\alpha]_D^{16}$: +121° (Alkohol; c = 0,8).

## 5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. **5-Oxo-2-phenyl-Δ²-1.3.4-oxdiazolin, 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)** bezw. **5-Oxy-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol** $C_8H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix}HN — N\\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}N — N\\ HO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äther bestimmt (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **45**, 3311). — Zur Konstitution vgl. ST., LEVERKUS, *B.* **46**, 4076. — *B.* Bei Einw. von Natriumhypochlorit auf N-Benzoyl-harnstoff (SCHESTAKOW, KIND, Ж. **40**, 330; *B.* **45**, 3273). Beim Behandeln von N'-Chlor-N-benzoyl-harnstoff mit verd. Natronlauge (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 878). Aus dem Dibenzoylderivat des 4-Amino-urazols (S. 60) beim Erhitzen auf ca. 200° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **45**, 3311). Aus der nachfolgenden Verbindung bei der Destillation mit Wasserdampf oder beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ST., KR.). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 139° (SCH., K.; ST., KR.), 141° (korr.) (D., W.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in siedendem Wasser (D., W.). Löslich in Alkalilaugen (ST., KR.) sowie in siedender Salzsäure und in konz. Salpetersäure (D., W.). — Liefert beim Schütteln mit Natriumamalgam in warmem Wasser Benzylhydrazin (D., OKADA, *B.* **45**, 2441). Wird beim Erwärmen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalilaugen in Benzoylhydrazin und Kohlendioxyd (SCH., K.; SCH.), beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 130° in Benzoesäure, Hydrazinhydrochlorid bezw. -hydrobromid und Kohlendioxyd gespalten (D., O., *B.* **45**, 2439). Wird durch konz. Salpetersäure erst bei längerem Kochen angegriffen (D., W.). Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 100° N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäurehydrazid (Ergw. Bd. IX, S. 132) (D., O., *B.* **45**, 2438). Die Silberverbindung gibt bei Einw. von Methyljodid 5-Methoxy-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (S. 582) (SCH.). 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (D., O., *B.* **46**, 1875) oder beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf 115° (ST., KR.) die nachfolgende Verbindung. Beim Erhitzen mit Anilin erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff und Benzoylhydrazin (D., O., *B.* **45**, 2438). — **Silbersalz.** Leicht löslich in heißem Wasser und Ammoniak (ST., KR.).

**4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)** $C_{15}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot N — N\\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **45**, 3310). — Zur Konstitution vgl. ST., LEVERKUS, *B.* **46**, 4076. — *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g 4-Amino-urazol mit 48 g Benzoylchlorid und 75 cm³ Pyridin auf 115° (ST., KRAUCH, *B.* **45**, 3310). Aus 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (s. o.) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (DIELS, OKADA, *B.* **46**, 1875) oder beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf 115° (ST., KR., *B.* **45**, 3311). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (ST., KR.; D., O.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser (ST., KR.). — Gibt beim Erhitzen auf 280° 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (ST., KR.). Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf oder beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ST., KR.) sowie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (D., O.) 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5). Beim Erwärmen mit verd. Alkalilaugen (ST., KR.; D., O.) oder beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 120° (ST., KR.) entsteht N.N'-Dibenzoyl-hydrazin. Beim Auflösen in wenig Natriumäthylat enthaltendem Alkohol erhält man N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylester (ST., KR.).

**4-[4-Nitro-benzoyl]-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)** $C_{15}H_9O_5N_3$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N — N\\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin im Rohr auf 100° (STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* **46**, 4078). —

Blättchen (aus Alkohol). F: 195°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf 300° in 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol über. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin.

**2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{10}O_4N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot N\text{——}N \\ \quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Stollé, Leverkus, *B.* **46**, 4076. — *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) in verd. Natronlauge mit Chlorameisensäureäthylester (Diels, Okada, *B.* **46**, 1876). — Krystalle (aus Methanol). F: 94° (D., O.). Leicht löslich in heißem Methanol oder Alkohol, kaum in Äther und Petroläther (D., O.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester (D., O.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° erhält man Benzoesäure und salzsaures Hydrazin (D., O.).

**2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(4)-anilid** $C_{15}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N\text{——}N \\ \quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Stollé, Leverkus, *B.* **46**, 4076. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit Phenylisocyanat auf 120° (Diels, Wagner, *B.* **45**, 879). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150° (korr.) (D., W.).

**2-[4-Nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5)** $C_8H_5O_4N_3$ = $\begin{array}{l} HN\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. Stollé, Leverkus, *B.* **46**, 4076. — *B.* Bei vorsichtigem Behandeln einer Lösung von 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) in konz. Schwefelsäure mit Äthylnitrat unter Eiskühlung (Diels, Okada, *B.* **46**, 1872). — Gelbliche Blättchen (aus Ameisensäure). F: 248° (D., O.). Schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (D., O.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißer Ameisensäure 2-[4-Amino-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) (D., O.). Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf 80° entsteht 1-[4-Amino-benzoyl]-carbohydrazid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 570) (D., O.).

**4-Benzoyl-2-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5)** $C_{15}H_9O_5N_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N\text{——}N \\ \quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit Benzoylchlorid in Pyridin im Rohr auf 100° (Stollé, Leverkus, *B.* **46**, 4078). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf 300—320° 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol. Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin.

## 2. 4-Oxo-3-benzyl-1.2.5-oxdiazolin, 3-Benzyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)

$C_9H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} OC\text{——}C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot O\cdot N \end{array}$.

**3-[α.α-Dichlor-benzyl]-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid, 4-Imino-3-[α.α-dichlor-benzyl]-1.2.5-oxdiazolin bezw. 4-Amino-3-[α.α-dichlor-benzyl]-1.2.5-oxdiazol, 4-Amino-3-[α.α-dichlor-benzyl]-furazan (?)** $C_9H_7ON_3Cl_2$ = $\begin{array}{l} HN{:}C\text{——}C\cdot CCl_2\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{——}C\cdot CCl_2\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot N \end{array}$ (?). *B.* Beim Kochen von 4-Amino-3-benzoyl-furazan (S. 604) mit Phosphorpentachlorid in Äther (Böeseken, Ross, van Lennep, *R.* **31**, 201). — Krystalle (aus Äther). F: 64—65°. — Beim Behandeln mit Wasser wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet.

# 6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

**5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot C\text{——}N \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 651)* ist im Ergw. nach der Formel $C_6H_5\cdot CO\cdot C({:}N{:}N)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII/VIII, S. 474) abgehandelt.

## 7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

**1. Lacton der 2-[5-Oxy-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure, Lacton des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-pyrazols** („Pyrazoisocumarazon") $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-pyrazol (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 16) beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **373**, 145). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Kp: 308°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Leicht löslich in warmer Natronlauge unter Aufspaltung des Lactonrings; beim Ansäuern der alkal. Lösung fällt Pyrazoisocumarazon aus. — Gibt mit Brom in Eisessig das Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (s. u.). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120° entsteht „Oxypyrazochinazolin" (S. 49).

**Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure** $C_{10}H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **373**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in warmen Alkalilaugen.

**2. Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure, Lacton des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazols** („Methylpyrazoisocumarazon") $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 655)*. Existiert in drei Formen. — *B.* Die bei 132° schmelzende Modifikation entsteht aus Acetessigsäure-äthylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) bei der Destillation unter vermindertem Druck oder bei längerem Kochen mit Eisessig (MICHAELIS, *A.* **373**, 149); geringe Mengen der bei 112° schmelzenden Modifikation erhält man auch beim Erhitzen von 2-Hydrazino-benzoesäure mit Acetessigester auf höhere Temperatur (M., *A.* **373**, 151).

a) Bei 112° schmelzende Form *(S. 655)*. *B.* Bei der Destillation der beiden anderen Formen unter gewöhnlichem Druck (MICHAELIS, *A.* **373**, 155, 156). — Nadeln (aus Methanol oder Benzol). F: 112° (M., *A.* **373**, 152). Kp: 345°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Chloroform und heißem Wasser. — Geht beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in Methanol-Lösung, bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 165° in die bei 165° schmelzende Form, beim Auflösen in konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure oder bei längerem Kochen mit Alkohol in die bei 132° schmelzende Form über. Beim Behandeln mit Brom in Eisessig entsteht das bei 135—137° schmelzende Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 593), beim Behandeln mit Jod in Eisessig die entsprechende Jodverbindung vom Schmelzpunkt 182° (S. 593).

b) Bei 132° schmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, *A.* **373**, 155). — *B.* s. a. o. Aus der bei 112° schmelzenden Form (s. o.) bei 6-stdg. Kochen mit absol. Alkohol sowie beim Auflösen in konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure (M., *A.* **373**, 155). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Siedet bei 30 mm Druck unverändert, bei Atmosphärendruck unter Umwandlung in die bei 112° schmelzende Form. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser. — Beim Behandeln mit Brom in Eisessig entsteht das bei 151° schmelzende Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 593), beim Behandeln mit Jod in Eisessig die entsprechende Jodverbindung vom Schmelzpunkt 182° (S. 593).

c) Bei 165° schmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (MICHAELIS, *A.* **373**, 154). — *B.* Aus der bei 112° schmelzenden Form (s. o.) beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in Methanol-Lösung, bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 165° (M., *A.* **373**, 153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol; leichter löslich in Wasser als die bei 112° schmelzende Form. — Geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck in die bei 112° schmelzende Form über. Beim Behandeln mit Brom in Eisessig entsteht das bei 187° schmelzende Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 593). Wird durch Jod in Eisessig-Lösung nicht verändert; beim Erhitzen mit einem Überschuß von Jod und Jodsäure in Eisessig erhält man das bei 198° schmelzende Lacton der 2-[4-Jod-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 593). Ist beständig gegen konz. Salpetersäure und Schwefelsäure.

Alle drei Formen liefern beim Auflösen in warmer Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 208) (MICHAELIS, *A.* **373**, 151, 156, 166), beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol (M., *A.* **373**, 156). Beim Erhitzen mit konzentriertem

wäßrigem Ammoniak unter Zusatz von etwas Alkohol im Rohr auf 130° erhält man „Oxymethyl-pyrazochinazolin" (S. 49) (M., *A*. **373**, 158); analoge Verbindungen (S. 49, 50) entstehen beim Erhitzen mit Äthylamin-Lösung, Anilin, Hydrazinhydrat-Lösung oder Phenylhydrazin (M., *A*. **373**, 162—164). Beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid bildet sich eine Verbindung $C_{19}H_{14}O_5$(?) (s. u.) (M., *A*. **373**, 201). — Hydrochlorid (M., *A*. **373**, 156).

Verbindung $C_{19}H_{14}O_5$(?). *B*. Beim Erhitzen von „Methylpyrazoisocumarazon" (s. o.) mit 2 Mol Resorcin und Zinkchlorid auf 160° (MICHAELIS, *A*. **373**, 201). — Nadeln mit 2 $H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 186—187°. Ist unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Die alkal. Lösung fluoresciert blau.

**Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure** $C_{11}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B*. Entsteht in drei bei 135—137°, 151° und 187° schmelzenden Formen aus dem bei 112°, 132° bezw. 165° schmelzenden Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A*. **373**, 156). Die bei 151° schmelzende Form entsteht auch bei Einw. von Brom auf 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff (M., *A*. **373**, 167). — a) Bei 135—137° schmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° bis 137° (M., *A*. **373**, 157). Geht beim Kochen mit Alkohol allmählich in die bei 151° schmelzende Form über. — b) Bei 151° schmelzende Form. Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — c) Bei 187° schmelzende Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Alle drei Formen gehen beim Behandeln mit warmer Natronlauge und anschließenden Versetzen mit Salzsäure in 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5) über (M., *A*. **373**, 167).

**Lacton der 2-[4-Jod-5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure** $C_{11}H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. a) Bei 182° schmelzende Form. *B*. Aus dem bei 112° oder dem bei 132° schmelzenden Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure beim Behandeln mit Jod in Eisessig (MICHAELIS, *A*. **373**, 157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in Essigsäure. — b) Bei 198° schmelzende Form. *B*. Aus dem bei 165° schmelzenden Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure beim Erhitzen mit Jod und Jodsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (M., *A*. **373**, 158). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 198°.

## 8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

### 1. 2'-Oxo-[(1.2-pyrano)-3'.4':2.3-chinoxalin], [Chinoxalino-2'.3':3.4-pyron-(2)] $C_{11}H_6O_2N_2$, Formel I.

**2'-Oximino-[(1.2-pyrano)-3'.4':2.3-chinoxalin], [Chinoxalino-2'.3':3.4-pyron-(2)]-oxim** $C_{11}H_7O_2N_3$, Formel II. *B*. Bei Einw. von o-Phenylendiamin auf Oximinopyromekonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 283) in Eisessig (PERATONER, *G*. **41** II, 657). — Citronengelbe Nadeln (durch Sublimation im Kohlendioxyd-Strom). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

### 2. 6-Oxo-2-methyl-[chinolino-5'.6':4.5-(1.3-oxazin)], Anhydro-[5-acetamino-chinolin-carbonsäure-(6)]

$C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Kochen von 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) mit Acetanhydrid (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1574). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin), die beim Aufbewahren gelblich werden. F: 190° (B., F., *Am. Soc.* **34**, 1574). Löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (B., F., *Am. Soc.* **34**, 1574). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) (B., F., *Am. Soc.* **34**, 1574). Gibt beim Kochen mit Ammoniak 2-Methyl-[pyridino-2'.3':7.8-chinazolon-(4)] (S. 51); reagiert analog mit primären Aminen, Hydrazin und Phenylhydrazin (B., F., *Am. Soc.* **34**, 1577).

**3. 4(bezw. 5)-[5-Oxo-4-benzal-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, α-Benzal-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-butyrolacton, Lacton der β-Oxymethyl-α-benzal-γ-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-buttersäure** $C_{15}H_{14}O_2N_2$ =

$C_6H_5\cdot CH:C$——$CH\cdot CH_2\cdot C$——$N$ ⟩ $CH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C$——$CH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ ⟩ $CH$.
$OC\cdot O\cdot CH_2$   $HC\cdot NH$   $OC\cdot O\cdot CH_2$   $HC$——$N$

**1-Methyl-5-[5-oxo-4-benzal-tetrahydrofuryl-(3)-methyl]-imidazol, Anhydropilosin** $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——$CH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3)$ ⟩ $CH$ ($OC\cdot O\cdot CH_2$, $HC$——$N$). *B.* Aus Pilosin (S. 612) beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (PYMAN, *Soc.* **101**, 2268) sowie, neben Pilosinin (S. 586) und Benzaldehyd, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° (LÉGER, ROQUES, *C. r.* **156**, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 58; vgl. L., R., *C. r.* **155**, 1090; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 10). — Stäbchen (aus Essigester). F: 133—134° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und warmem Essigester, leicht in heißem Wasser, schwer in Äther und kaltem Wasser (P.). $[\alpha]_D$: +66,2° (95%iger Alkohol; c = 4) (P.). Zeigt nach dem Kochen mit verd. Kalilauge starke Linksdrehung[1]) ($[\alpha]_D$: —132,7°) (P.). — Entfärbt Permanganat-Lösung augenblicklich (P.). Wird nach Erhitzen mit Wasser oder verd. Kalilauge im Rohr auf 140° und folgendem Behandeln mit Schwefelsäure unverändert wiedergewonnen (L., R., *C. r.* **156**, 1689; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 62). — Die physiologische Wirkung ist ähnlich der des Pilocarpins, jedoch sehr schwach (P., *Soc.* **101**, 2264). — Salze: P., *Soc.* **101**, 2268; L., R., *C. r.* **156**, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 58. — $2C_{16}H_{16}O_2N_2+H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 174° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$: —17,6° (Wasser; c = 4) (P.). — $C_{16}H_{16}O_2N_2+HNO_3$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 153—154° (korr.; Zers.) (P.), 151,7—153,7° (L., R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (P.). $[\alpha]_D$: —18,1° (Wasser; c = 4) (P.), —18,0° (Wasser; p = 4) (L., R.). — Saures Oxalat $C_{16}H_{16}O_2N_2+C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (korr.) (P.), 153,4° (L., R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (P.). $[\alpha]_D$: —17,8° (Wasser; c = 4) (P.).

## 9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

### Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

1. ***3-Benzoyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]***, 3-Benzoyl-2.4-benzazoxazin $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Formel I, bezw. desmotrope Form.

**7-Nitro-3-benzoyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin]**, 7-Nitro-3-benzoyl-2.4-benzazoxazin $C_{14}H_9O_4N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von ω-Anilino-

I. (Benzolring)—NH—$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ ; —O—N=    II. $O_2N\cdot$(Benzolring)—NH—$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ ; —O—N=

ω-isonitroso-acetophenon (Ergw. Bd. XI/XII, S. 276) mit 2 Mol salpetriger Säure (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 329). — Scharlachrote Nadeln. F: 178° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Petroläther. Löslich in Alkalilaugen mit tiefroter Farbe. — Liefert bei längerem Aufbewahren in alkal. Lösung 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (S. 574).

2. ***5-Oxo-4-benzal-3-α-furyl-pyrazolin, 4-Benzal-3-α-furyl-pyrazolon-(5)*** $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——$C$——$C\cdot O\cdot CH$ ($OC\cdot NH\cdot N$, $HC$——$CH$).

**1-Phenyl-4-benzal-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{20}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——$C$——$C\cdot O\cdot CH$ ($OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$, $HC$——$CH$). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) (*Hptw. Bd. XXII, S. 639*) mit 1 Mol Benzaldehyd auf 150° (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 419). — Rötlich, amorph. Zersetzt sich bei 210—212°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Toluol und Chloroform. Löslich in kalten Alkalilaugen mit rosa Farbe, unlöslich in konz. Salzsäure. — Wird beim Erwärmen mit Alkalilaugen zersetzt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ziegelrot.

---

[1]) Vermutlich infolge Aufspaltung des Lactonrings.

# 10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

## 1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2N_2$.

1. *4.6'(CO)-Benzoylen-[benzo-1'.2':5.6-($\Delta^3$-1.2.3-oxdiazin)]* $C_{14}H_8O_2N_2$, Formel I.

**4.6'(CO)-Benzoylen-[benzo-1'.2':5.6-($\Delta^3$-1.2.3-thiodiazin)]-1-dioxyd, Sultam der Anthrachinon-hydrazon-(9)-sulfonsäure-(1), Anhydro-[anthrachinon-sulfhydrazid-(1)]** $C_{14}H_8O_3N_2S$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Hydrazinhydrat in Alkohol + Toluol (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 549). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin, Anilin oder Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol in der Wärme. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Gibt eine bordeauxrote Küpe. — $NaC_{14}H_7O_3N_2S$. Gelbe Blättchen. Löslich in Wasser und siedendem Alkohol. — $AgC_{14}H_7O_3N_2S$. Hellgelbe Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser.

I. H / N—N / O / C / CO    II. H / N—N / SO₂ / C / CO

**N-Methylderivat** $C_{15}H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot N_2C_{14}H_7O_3S$. *B.* Beim Schütteln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in Natronlauge (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 550). — Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 239°. Löslich in Toluol, Nitrobenzol, Pyridin und Anilin sowie in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot.

**N-Acetylderivat** $C_{16}H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot N_2C_{14}H_7O_3S$. *B.* Beim Behandeln der zweitvorhergehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 550). — Hellgelbe Nadeln. F: 237° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht löslich in der Wärme in Pyridin, Aceton, Benzol und Eisessig.

2. *Lacton der 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure* $C_{14}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 657*). Zeigt bei der ebullioskopischen Bestimmung in Benzol das doppelte Mol.-Gew. (HELLER, *B.* **49**, 542). — *B.* Beim Erhitzen von „Bisanthranil" (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 387) über den Schmelzpunkt (H., *B.* **49**, 541). Aus 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 238) beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren oder mit Eisessig (BAMBERGER, *B.* **44**, 1974, 1975). — Fast farblose Krystalle (aus Eisessig).

OC—N—N= / C / O

**Lacton der 4-Chlor-2-[6-chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.5'-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2') mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **49**, 547). — Nadeln (aus Benzol). F: 335°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge 4-Chlor-2-[6-chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 239).

Cl / OC—N—N= / C / O / Cl

## 2. 2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-benzoxazolin $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{NH}_{O}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$

**2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-benzthiazolin-1-dioxyd** („Sulfurylindoxyl-α-indol-indigo") $C_{15}H_{10}O_3N_2S = C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C{:}C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. CLAASZ, *B.* **49**, 2083; **50**, 512; vgl. a. HELLER, *B.* **49**, 2767 Anm. — *B.* Beim Umsetzen von Benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) mit Isatinchlorid in Benzol und Behandeln der zunächst entstandenen braunen Fällung mit verd. Natronlauge (CLAASZ, *B.* **49**, 1415). — Ziegelroter Niederschlag. F: 171—172° (CL., *B.* **49**, 1415). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, unlöslich in Ligroin (CL., *B.* **49**, 1415). Löslich in verd. Natronlauge mit violetter, in alkoholhaltiger konzentrierter Alkalilauge mit tiefdunkelblauer Farbe (CL., *B.* **49**, 1415). Absorptionsspektrum in Alkohol, konz. Schwefelsäure und 0,04n-alkoh. Natronlauge: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *B.* **50**, 903. — Wird durch warme Natronlauge oder Soda-Lösung in Benzthiazolin-1-dioxyd und Isatinsäure gespalten (CL., *B.* **49**, 1415).

## 11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

**Lacton der 2-[5-Oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure, Lacton des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-phenyl-pyrazols** („Phenylpyrazoisocumarazon") $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig; entsteht daher auch beim Erhitzen von je 1 Mol 2-Hydrazino-benzoesäure und Benzoylessigsäureäthylester auf höhere Temperatur (MICHAELIS, *A.* **373**, 179). Beim Erhitzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazol (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 44) über den Schmelzpunkt (M., *A.* **373**, 178). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 199°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig und heißem Essigester. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen, löslich in konz. Schwefelsäure. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (M., *A.* **373**, 180). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid das Lacton der 2-[4-Chlor-5-oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure, beim Behandeln mit Brom in Eisessig die entsprechende Bromverbindung (s. u.) (M., *A.* **373**, 181). Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und wenig Alkohol im Rohr auf 136° „Oxy-phenyl-pyrazochinazolin" (S. 53) (M., *A.* **373**, 182); analoge Verbindungen (S. 54) erhält man beim Erhitzen mit alkoh. Äthylamin-Lösung, Anilin, wäßrig-alkoholischer Hydrazinhydrat-Lösung oder Phenylhydrazin auf höhere Temperatur (M., *A.* **373**, 188—190). Beim Auflösen in Alkalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure entsteht 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 248) (M., *A.* **373**, 180, 193). Beim Erhitzen mit Phenol und Aluminiumchlorid auf 160° bildet sich die Dioxyverbindung $C_{28}H_{20}O_3N_2$ (S. 584), beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Aluminiumchlorid auf 140—150° das Diamin $C_{32}H_{30}ON_4$ (S. 620) (M., *A.* **373**, 199, 200). Beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid auf 160° erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$(?) [hellgelbe Tafeln; F: 248°; fluoresciert in alkal. Lösung gelbgrün] (M., *A.* **373**, 202).

**Lacton der 2-[4-Chlor-5-oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure** $C_{16}H_9O_2N_2Cl$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von „Phenylpyrazoisocumarazon" (s. o.) mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, *A.* **373**, 181). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Lacton der 2-[4-Brom-5-oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure** $C_{16}H_9O_2N_2Br$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von „Phenylpyrazoisocumarazon" (s. o.) mit 2 Mol Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **373**, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

## 12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

**1. 2'-Oxo-3.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-3'.4':4.5-isoxazol]** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel III.

**1'-Oxy-2'-oxo-3.6'-diphenyl-1'.2'-dihydro-[pyridino-3'.4':4.5-isoxazol] bezw. 2'-Oxy-3.6'-diphenyl-[pyridino-3'.4':4.5-isoxazol]-1'-oxyd** $C_{18}H_{12}O_3N_2$, Formel IV bezw. V. *B.* Beim Erwärmen von Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) oder von 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 441) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (SCHÖTTLE, *B.* **45**, 2343; Ж. **47**, 666). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Leicht löslich in warmem Benzol, Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Ammoniak und warmer Kalilauge. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° 3-Phenyl-5-phenacyl-isoxazol (S. 299). — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — Kaliumsalz. Zersetzt sich bei 232—233°. — $AgC_{18}H_{11}O_3N_2$.

**Acetylderivat** $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_{18}H_{11}O_3N_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf 150° (SCHÖTTLE, *B.* **45**, 2344; Ж. **47**, 668). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

2. 5-Oxo-2-phenyl-4-[2-methyl-indolyl-(3)-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[2-methyl-indolyl-(3)-methylen]-oxazolon-(5) $C_{19}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Hippursäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* 91, 50; BARGER, EWINS, *Biochem. J.* 11, 60). — Krystalle mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol), chloroformhaltige, orangegelbe Prismen (aus Chloroform), bräunlichrote Tafeln (aus Eisessig). F: 211° (B., Ew.). Ziemlich schwer löslich in Chloroform (B., Ew.). — Liefert beim Kochen mit 1%iger Natronlauge α-Benzamino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-acrylsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 577) (ELL., M.; B., Ew.).

## 13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

γ-Oxo-α-[α-furyl]-ε.ε-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-α-hexylen, {β.β-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propyl}-[β-(α-furyl)-vinyl]-keton, „Furfuryliden-di-α-methylindyl-acetylaceton" $C_{28}H_{26}O_2N_2$ = $(C_6H_4<^{C}_{NH}>C\cdot CH_3)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C\cdot O\cdot CH \; / \; HC—CH$. *B.* Aus δ-Oxo-β.β-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 282) und Furfurol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* 253, 633). — Orangerote Blättchen. F: 187°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird auf Zusatz von Wasser erst blauviolett, dann farblos.

## 14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2N_2$.

8-Oxo-5-oxa-1.2-diaza-5.8-dihydro-3.4; 9.10-dibenzo-pyren [1] [2]) $C_{21}H_{10}O_2N_2$, Formel I.

**8-Oxo-5-thia-1.2-diaza-5.8-dihydro-3.4; 9.10-dibenzo-pyren [1] [2])** („Anthrachinon-thioxanthon-azin") $C_{21}H_{10}ON_2S$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von 1.2-Phthalyl-thioxanthon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 291) mit Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin (ULLMANN, *B.* 43, 539; U., KNECHT, *B.* 44, 3129). — Gelbe Blättchen (aus Anilin). Ist bei 330° noch nicht geschmolzen (U.). Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Anilin mit orangegelber Farbe, sehr schwer in Eisessig mit gelber Farbe, leicht in Eisessig + konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist weinrot, im auffallenden Licht violett.

## 15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_2N_2$.

3.3-Di-[carbazolyl-(3)]-phthalid, 3.3'-Phthalidyliden-di-carbazol $C_{32}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**3.3'-Bis-[9-äthyl-carbazolyl-(3)]-phthalid, 3.3'-Phthalidyliden-bis-[9-äthyl-carbazol]** $C_{36}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = $C_2H_5$). *B.* Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 9-Äthyl-carbazol mit 2 Mol symm. Phthalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* 107, 884, 886). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 155°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in alkoh. Kalilauge, unlöslich in Ammoniak. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte violett, in der Wärme blaugrün.

---

[1]) Zur Bedeutung von Oxa- (bezw. Thia-) und Aza- vgl. STELZNER, Literaturregister der Organ. Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

[2]) Bezifferung des Pyrens in diesem Handbuch s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 305 Anm.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_2H_2O_3N_2$.

1. ***3.5-Dioxo-1.2.4-oxdiazolidin*** $C_2H_2O_3N_2 = \begin{array}{l}HN—CO\\ OC\cdot O\cdot NH\end{array}$.

**2.4-Diphenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-thiodiazolidin** $C_{26}H_{20}N_4S = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot N—C{:}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ *(S. 662)*. Zur Bildung nach HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3131, vgl. FROMM, *A.* **394**, 286. — F: 136° (F.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Alkohol oder mit starker Salzsäure N.N′.N″-Triphenyl-guanidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 261) (F.). Beim Kochen mit Eisessig erhält man 2-Anilino-benzthiazol (S. 270) (F.). Bei längerem Erhitzen mit Anilin auf 110° entsteht 2-[N.N′.N″-Triphenyl-guanidino]-benzthiazol (S. 399) (F.).

**3.5-Dithion-1.2.4-thiodiazolidin** bezw. **3.5-Dimercapto-1.2.4-thiodiazol** $C_2H_2N_2S_3$ $= \begin{array}{l}HN—CS\\ SC\cdot S\cdot NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}N—C\cdot SH\\ HS\cdot C\cdot S\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, „**Persulfocyansäure**" *(S. 665)*. Darstellung des Kupfer- und Bleisalzes und Verwendung dieser Salze als Initialsprengstoffe: CALVET, D. R. P. 263231; *C.* **1913** II, 836.

2. ***2.5-Dioxo-1.3.4-oxdiazolidin, Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-anhydrid*** $C_2H_2O_3N_2 = \begin{array}{l}HN—NH\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$.

**2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **2.5-Diamino-1.3.4-thiodiazol** $C_2H_4N_4S = \begin{array}{l}HN—NH\\ HN{:}C\cdot S\cdot C{:}NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}N—N\\ H_2N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 667)*. — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Isoamylnitrit in Alkohol 2-Amino-5-nitrosamino-1.3.4-thiodiazol (s. u.) (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 261; STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122** [1929], 291, 300).

**2.5-Bis-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **2.5-Bis-methylamino-1.3.4-thiodiazol** $C_4H_8N_4S = \begin{array}{l}HN—NH\\ CH_3\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}N—N\\ CH_3\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 667)*. *B.* Neben 5-Methylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin beim Kochen von Hydrazin-N.N′-bis-[thiocarbonsäure-methylamid] mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 263). — Blättchen mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 175—176°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in warmem Benzol und Äther. — Verhalten beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol: B., L. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure 3-Nitroso-5-methylamino-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 599). — Hydrochlorid. Krystalle.

**2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **2.5-Dianilino-1.3.4-thiodiazol** $C_{14}H_{12}N_4S = \begin{array}{l}HN—NH\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}N—N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 668)*. *B.* Neben 5-Anilino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 600) und Anilin beim Erhitzen von Hydrazin-N.N′-bis-thiocarbonsäureanilid auf den Schmelzpunkt (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2243). Beim Behandeln von 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 601) mit alkoh. Kalilauge (B., SCH.). — Blättchen. F: 240°. Schwer löslich in Benzol. Löslich in alkoh. Kalilauge mit dunkelgrüner Farbe, die bei längerem Erwärmen verschwindet. — Gibt beim Erwärmen mit Isoamylnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin.

**2-Imino-5-nitrosimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **2-Amino-5-nitrosamino-1.3.4-thiodiazol** $C_2H_3ON_5S = \begin{array}{l}HN—NH\\ ON\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}N—N\\ ON\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122** [1929],

291, 300. — *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 598) mit Isoamylnitrit in Alkohol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 261). — Dunkelbraunrot. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (B., L.). — Verpufft beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (B., L.).

**3-Methyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** $C_8H_9ON_3S = \begin{array}{l} HN—N\cdot CH_3 \\ OC\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ *(S. 668).* — Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und (nicht näher beschriebenes) 1-Methyl-5-phenyl-carbohydrazid(?) (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 571).

**3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** $C_{14}H_{11}ON_3S = \begin{array}{l} HN—N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ *(S. 669).* — Zur Bildung nach BUSCH, *B.* **42**, 4766, vgl. B., LIMPACH, *B.* **44**, 569. — Nadeln mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform). Gibt das Krystallchloroform bei 100° ab (B., L.). — Gibt bei längerem Erwärmen auf 100° 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (S. 62) (B., L.). Geschwindigkeit der Umlagerung mit NaOH: NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 241; vgl. hierzu B., L. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat erhält man 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (s. u.) und 3-Phenyl-5-methoxy-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 609) (B., L.); letztgenannte Verbindung bildet sich auch bei der Einw. von Diazomethan in Äther (N., A.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin 1.4-Diphenylsemicarbazid, neben Thiocarbanilid (B., L.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin erhält man 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Diphenylcarbazid(?) (B., L.). — $C_{14}H_{11}ON_3S + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort gespalten (B., L.). Gibt bei 170—180° Salzsäure ab. — $NaC_{14}H_{10}ON_3S$ (B., L.).

**3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **3-Phenyl-5-anilino-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{array}{l} HN—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} N—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ *(S. 671). B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid oder 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 140° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1579).

**4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l} CH_3\cdot N—N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Neben 3-Phenyl-5-methoxy-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (S. 609) beim Behandeln von 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (s. o.) mit Dimethylsulfat (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 572). Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von 1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol bei 50° bis 60° (B., L.). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol-Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Gibt beim Aufkochen mit alkoh. Kalilauge 1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid. Bei vorsichtigem Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Ammoniak entsteht 1-Methyl-2.4-diphenyl-3-thio-urazol (S. 63). Liefert mit Phenylhydrazin β-Methyl-phenylhydrazin-β-carbonsäurephenylhydrazid-α-thiocarbonsäureanilid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 76). — $C_{15}H_{13}ON_3S + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 165° (HCl-Entwicklung). Leicht löslich in Alkohol. Wird von Wasser teilweise hydrolysiert.

**4-Methyl-3-phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l} CH_3\cdot N\quad N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO \end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von 2-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol bei 50—60° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 579). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — Bei Einw. von Ammoniak oder Natriumdicarbonat in Alkohol entsteht 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-thio-urazol (S. 63). Gibt mit Phenylhydrazin 1-Methyl-2.5-diphenyl-carbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-anilid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 76).

**3-Nitroso-2.5-bis-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **3-Nitroso-5-methylamino-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolin** $C_4H_7ON_5S = \begin{array}{l} HN—N\cdot NO \\ CH_3\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} N—N\cdot NO \\ CH_3\cdot NH\cdot C\cdot S\cdot C{:}N\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 2.5-Bis-methylamino-1.3.4-thiodiazol mit Natriumnitrit und Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 264). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 5-Amino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bezw. 5-Amino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_2H_3N_3S_2$ = HN—NH / HN:C·S·CS bezw. N—NH / $H_2N$·C·S·CS bezw. N—N / $H_2N$·C·S·C·SH bezw. weitere desmotrope Form *(S. 674)*. Zur Konstitution vgl. a. FROMM, *A.* **426** [1922], 325, 343; GUHA, *Am. Soc.* **44** [1922], 1504. — Gibt mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge 5-Benzylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin (S. 610) (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 260).

**5-Methylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 5-Methylamino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bezw. 5-Methylamino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_3H_5N_3S_2$ = HN—NH / $CH_3$·N:C·S·CS bezw. N—NH / $CH_3$·NH·C·S·CS bezw. N—N / $CH_3$·NH·C·S·C·SH bezw. weitere desmotrope Form *(S. 675)*. *B.* Neben 2.5-Bis-methylamino-1.3.4-thiodiazol beim Kochen von Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-methylamid] mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 263). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther; sehr leicht löslich in Ammoniumcarbonat-Lösung. — Die alkoh. Lösung liefert mit überschüssiger Eisenchlorid-Lösung Bis-[5-methylimino-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid (S. 610).

**5-Allylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 5-Allylamino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bezw. 5-Allylamino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_5H_7N_3S_2$ = HN—NH / $CH_2$:CH·$CH_2$·N:C·S·CS bezw. N—NH / $CH_2$:CH·$CH_2$·NH·C·S·CS bezw. N—N / $CH_2$:CH·$CH_2$·NH·C·S·C·SH bezw. weitere desmotrope Form *(S. 675)*. *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-1-[allylthiocarbaminyl]-thiosemicarbazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 393) oder 4-Allyl-1-anilinothioformyl-thiosemicarbazid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 249) mit konz. Salzsäure (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 269). — Sehr leicht löslich in Ammoniumcarbonat-Lösung. — Die alkoh. Lösung gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Bis-[5-allylimino-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid (S. 610).

**5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 5-Anilino-1.3.4-thiodiazolthion-(2) bezw. 5-Anilino-2-mercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_8H_7N_3S_2$ = HN—NH / $C_6H_5$·N:C·S·CS bezw. N—NH / $C_6H_5$·NH·C·S·CS bezw. N—N / $C_6H_5$·NH·C·S·C·SH bezw. weitere desmotrope Form *(S. 676)*. *B.* Neben 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 598) und Anilin beim Erhitzen von Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid auf den Schmelzpunkt (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2243, 2245). — Farblose Nadeln. — Gibt in alkoh. Kalilauge mit Methyljodid 2-Methylmercapto-5-anilino-1.3.4-thiodiazol (S. 610), mit Benzylchlorid 2-Benzylmercapto-5-anilino-1.3.4-thiodiazol (S. 610).

**2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin bezw. 2.5-Dimercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_2H_2N_2S_3$ = HN—NH / SC·S·CS bezw. N—N / HS·C·S·C·SH bezw. weitere desmotrope Form *(S. 677)*. — Gibt mit Mercurinitrit in Alkohol je nach der Konzentration die Verbindungen $C_4ON_4S_6Hg_2$, $C_6ON_6S_9Hg_2$, $C_8ON_8S_{12}Hg_2$ und $C_{12}ON_{12}S_{18}Hg_2$ (S. 601) (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 543). Das Dikaliumsalz liefert mit Mercurinitrit in Wasser eine Verbindung $K(HgNO_2)C_2N_2S_3$ (s. u.) (R., G.) und mit Chlorpikrin die Verbindung $C_6ON_6S_9$ (S. 601) (R., G., DAS, *Soc.* **115**, 1312). — $K(HgNO_2)C_2N_2S_3$. *B.* s. o. Niederschlag mit 12 $H_2O$ (R., G.).

Verbindung $C_4ON_4S_6Hg_2 = (C_2N_2S_3)_2Hg_2O$. *B.* s. o. — Niederschlag mit 3 $H_2O$. — Gibt bei mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbad: mit Methyljodid die Verbindung $C_{10}H_{18}N_4I_6S_6Hg_2$ [F: 101—102°], mit Äthyljodid die Verbindung $C_{16}H_{30}N_4I_6S_6Hg_2$ [Krystalle aus Aceton; F: 107°], mit n-Propyljodid die Verbindung $C_{22}H_{42}N_4I_6S_6Hg_2$ [dunkelbraune Masse], mit n-Butyljodid die Verbindung $C_{28}H_{54}N_4I_6S_6Hg_2$ [dunkelbraune Masse] (R., G.). Zur Konstitution vorstehender Verbindungen vgl. R., G.

Verbindung $C_6ON_6S_9Hg_2 = (C_2N_2S_3)_3Hg_2O$. *B.* s. o. bei 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin. — Niederschlag mit 2 oder 5 oder 8 $H_2O$ (R., G.). — Gibt bei mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbad: mit Methyljodid neben der im vorhergehenden Absatz erwähnten Verbindung $C_{10}H_{18}N_4I_6S_6Hg_2$ [F: 101—102°] die Verbindungen $C_{14}H_{24}N_6I_8S_9Hg_2$ [F: 85—86°] und $C_{24}H_{44}N_6I_8S_9Hg_2$ [Krystalle; F: 94°]; mit Propyljodid die Verbindung $C_{30}H_{56}N_6I_8S_9Hg_2$. Zur Konstitution vorstehender Verbindungen vgl. R., G.

Verbindung $C_8ON_6S_8$. Zur Konstitution vgl. RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1309. — *B.* Beim Kochen des Dikaliumsalzes des 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidins mit Chlorpikrin in Alkohol (R., G., D.). — Gelbes Pulver. F: 166—168°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_8ON_8S_{12}Hg_2 = (C_2N_2S_3)_4Hg_2O$. *B.* s. o. bei 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin. — Niederschlag mit 3 oder 5 $H_2O$ (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 545).

Verbindung $C_{12}ON_{12}S_{18}Hg_2 = (C_2N_2S_3)_6Hg_2O$ *B.* s. bei 2.5-Dithion-1.3.4-thio-diazolidin (S. 600). — Niederschlag mit $7H_2O$ (R., G.). — Gibt mit Äthyljodid die Verbindung $C_{40}H_{70}N_{12}I_{14}S_{18}Hg_2$ [F: 90—91°]. Zur Konstitution vorstehender Verbindungen vgl. R., G.

**3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidin** bezw. **3-Phenyl-5-mercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** $C_8H_6N_2S_3$ = HN—N·C₆H₅ / SC·S·CS bezw. N—N·C₆H₅ / HS·C·S·CS *(S. 678).* Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Mercurinitrit in Wasser erhält man die Verbindung $C_8H_5O_2N_3S_3Hg$ (s. u.) (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 264). Verhalten gegen Platinchlorwasserstoffsäure: R., *Soc.* **115**, 875. Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen: mit Äthylenbromid in Alkohol 3-Phenyl-5-[β-brom-äthylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (S. 611); mit 2.4.6-Tribromresorcin 2.4.6-Tris-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-resorcin (S. 611) (R., G., DAS, *Soc.* **115**, 1311). Kocht man 3 Mol Kaliumsalz mit Bromoform oder Jodoform und Alkohol oder erhitzt man mit Chloroform und Alkohol im Rohr auf 210—220°, so erhält man Tris-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-methan (S. 611) (R., G., D.).

Verbindung $C_8H_5O_2N_3S_3Hg = (HgNO_2)C_8H_5N_2S_3$. — *B.* s. oben. — Ist wasserfrei oder enthält 3 bezw. 5 bezw. $8H_2O$ je nach den Konzentrationsbedingungen bei der Darstellung (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 264). — Gibt beim Erhitzen: mit Methyljodid die Verbindung $C_8H_{21}N_2I_3S_2Hg$ [F: 107°; löslich in Aceton] und die Verbindung $C_{11}H_{17}N_2I_3S_2Hg$ [F: 127°; unlöslich in Aceton]; mit Äthyljodid die Verbindung $C_{11}H_{25}N_2I_3S_2Hg$ [F: 73—74°] (R., G.). Zur Konstitution vorstehender Verbindungen vgl. R., G.

2. **2.5-Dioxo-tetrahydro-1.3.4-oxdiazin** $C_3H_4O_3N_2$ = HN<NH·CO / CO·CH₂>O.

**4-Phenyl-5-oxo-2-imino-tetrahydro-1.3.4-thiodiazin** bezw. **4-Phenyl-5-oxo-2-amino-dihydro-1.3.4-thiodiazin** $C_9H_9ON_3S$ = C₆H₅·N<NH·C(:NH) / CO——CH₂>S bezw. C₆H₅·N<N:C(NH₂) / CO—CH₂>S bezw. weitere desmotrope Formen *(vgl. S. 679).* *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-1-rhodanacetyl-semicarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 78) mit Wasser (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 236, 255). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Gibt mit starken Säuren Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. — $C_9H_9ON_3S + HCl$. Krystalle. — $C_9H_9ON_3S + HBr$. Krystalle. — $C_9H_9ON_3S + HI$. Krystalle. — $C_9H_9ON_3S + HNO_3$. Krystalle.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

**2.5-Dioxo-1.3.4-oxdiazolin, Azodicarbonsäureanhydrid** $C_2O_3N_2$ = N═N / OC·O·CO.

**2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** $C_{14}H_{10}N_4S$ = N═N / C₆H₅·N:C·S·C:N·C₆H₅. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.5-Dianilino-1.3.4-thiodiazol (S. 598) mit Isoamylnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2245). — Dunkelviolette bis braunrote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. Löslich in alkoh. Kalilauge unter Dunkelgrünfärbung und Reduktion zur Ausgangsverbindung.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

1. **3.4-Diformyl-1.2.5-oxdiazol, Furazandialdehyd** $C_4H_2O_3N_2$ = OHC·C——C·CHO / N·O·N.

**3.4-Bis-oximinomethyl-furazan-oxyd, Furoxandialdehyd-dioxim** $C_4H_4O_4N_4$ = HO·N:HC·C——C·CH:N·OH / N·O·N:O. Diese Konstitution kommt nach WIELAND (*A.* **444**, 15) dem α-Methazonsäureanhydrid (Ergw. Bd. I, S. 332) und der Isocyanilsäure (Ergw. Bd. I, S. 376) zu.

**2. 3.4-Diacetyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Diacetyl-furazan** $C_6H_6O_3N_2$ =

$CH_3\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH_3$
N·O·N

(*S. 680*). — Die im *Hptw.* unter diesem Namen beschriebene Verbindung besitzt nach ALESSANDRI (*R. A. L.* [5] **21** I, 660) die Zusammensetzung $C_6H_4O_3N_2$ und ist mit der im *Hptw. Bd. I, S. 789,* angeführten Verbindung $C_6H_4O_3N_2$ von ANGELI identisch; vgl. a. Ergw. Bd. I, S. 405. — *B.* Aus dem 3.4-Dioxim des Hexantetrons-(2.3.4.5) (Ergw. Bd. I, S. 415) beim Erhitzen auf 160—165° oder beim Behandeln mit Acetanhydrid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **21** I, 662). — Öl. $Kp_{12-13}$: 85—91°; $Kp_{754}$: ca. 185°. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Schwefelsäure Furazan-dicarbonsäure-(3.4) (S. 617). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf die alkal. Lösung entsteht Jodoform.

**3.4-Bis-[α-oximino-äthyl]-furazan, [3.4-Diacetyl-furazan]-dioxim** $C_6H_8O_3N_4$ =

$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C$——$C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$
N·O·N

. *B.* Aus 3.4-Diacetyl-furazan und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **21** I, 663). — Prismen (aus Benzol). F: 128°.

**3.4-Bis-[α-phenylhydrazono-äthyl]-furazan, [3.4-Diacetyl-furazan]-bis-phenylhydrazon** $C_{18}H_{18}ON_6$ =

$CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C$——$C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$
N·O·N

. *B.* Aus 3.4-Diacetyl-furazan und Phenylhydrazin in Eisessig (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **21** I, 662). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

**3.4-Bis-[α-semicarbazono-äthyl]-furazan, [3.4-Diacetyl-furazan]-disemicarbazon** $C_8H_{12}O_3N_8$ =

$CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C$——$C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$
N·O·N

. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Diacetyl-furazan mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **21** I, 664). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 239—240° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.

**2.6-Dioxo-4-α-furyl-hexahydropyrimidin, 4-α-Furyl-hydrouracil**
$C_8H_8O_3N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(C_4H_3O)\cdot NH\\ CO\text{——}NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von β-Ureido-β-[furyl-(2)]-propionsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 587) auf ca. 180° (POSNER, *A.* **389**, 109). — Krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol; unlöslich in Alkalilauge.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

**1. 4.5-Dioxo-3-α-furyl-pyrazolin** $C_7H_4O_3N_2$ =

OC——C——C·O·CH
OC·NH·N HC——CH

**5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-α-furyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-5-oxy-3-α-furyl-pyrazol bezw. 4-Benzolazo-3-α-furyl-pyrazolon-(5)** $C_{13}H_{10}O_2N_4$ =

$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$——C——C·O·CH
OC·NH·N HC——CH

bezw.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——C——C·O·CH
HO·C·NH·N HC——CH

bezw.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot HC$——C——C·O·CH
OC·NH·N HC——CH

bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf 3-α-Furyl-pyrazolon-(5) (S. 588) in Natronlauge (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 415). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 182—183°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-α-furyl-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3-α-furyl-pyrazolon-(5) (1-Phenyl-4-nitroso-3-α-furyl-pyrazolon-(5))** $C_{13}H_9O_3N_3$ =

HO·N:C——C——C·O·CH
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ HC——CH

(*S. 681*). — Wird beim Behandeln mit Zinkstaub und

Essigsäure entfärbt; die farblose essigsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung und beim Erwärmen einen purpurfarbenen Niederschlag (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 419). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-α-furyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-α-furyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5))** $C_{19}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$—$C$—$C\cdot O\cdot CH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $HC$—$CH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$—$C$—$C\cdot O\cdot CH$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $HC$—$CH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) in alkal. Lösung (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 420). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 165°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in Äther, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei 205°.

**1-Phenyl-5-oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-α-furyl-pyrazolin bezw. 4-β-Naphthalinazo-1-phenyl-5-oxy-3-α-furyl-pyrazol (4-β-Naphthalinazo-1-phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5))** $C_{23}H_{16}O_2N_4$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C$—$C$—$C\cdot O\cdot CH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $HC$—$CH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C$—$C$—$C\cdot O\cdot CH$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $HC$—$CH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von diazotiertem β-Amino-naphthalin auf 1-Phenyl-3-α-furyl-pyrazolon-(5) in alkal. Lösung (TORREY, ZANETTI, *Am.* **44**, 421). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 202—203°. Schwer löslich in kaltem Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**2. 2.5-Dioxo-4-furfuryliden-imidazolidin, 5-Furfuryliden-hydantoin** $C_8H_6O_3N_2$ = $HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C\cdot NH$ / $HC$—$CH$ $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Kochen von Hydantoin mit Furfurol bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 380). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 232°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe.

**1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-furfuryliden-imidazolidin, 3-Phenyl-5-furfuryliden-2-thio-hydantoin** $C_{14}H_{10}O_2N_2S$ = $HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C$—$NH$ / $HC$—$CH$ $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-2-thio-hydantoin mit Furfurol bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 454). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 233° bis 234°. Schwer löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, später dunkelgrün werdender Farbe.

**3. m-Phenylendiglycin-anhydrid** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CH_2\cdot CO\\NH\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}>O$ s. bei m-Phenylendiglycin, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 15.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_6O_3N_2$.

1. ***3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)*** $C_9H_6O_3N_2$ = $HN$—$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**3-Benzoyl-1.2.4-oxdiazolon-(5)-[4-brom-anil], 5-[4-Brom-phenylimino]-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazolin bezw. 5-[4-Brom-anilino]-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazol** $C_{15}H_{10}O_2N_3Br$ = $HN$—$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $C_6H_4Br\cdot N:C\cdot O\cdot N$ bezw. $N$—$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $C_6H_4Br\cdot NH\cdot C\cdot O\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitroso-3-[4-brom-anilino]-5-phenyl-isoxazol (S. 279) mit Eisessig auf dem Wasserbad (BÖESEKEN, *R.* **29**, 284). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 208°. Löslich in Natriumäthylat-Lösung mit goldgelber Farbe, wird beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. — Gibt beim Kochen mit Kaliumäthylat-Lösung die Kaliumsalze der Benzoesäure und des N-[4-Brom-phenyl]-N'-cyan-harnstoffs (Ergw. Bd. XI/XII, S. 321).

2. ***3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)(?)*** bezw. ***4-Oxy-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazol(?)*** $C_9H_6O_3N_2$(?) = $\begin{array}{l} OC—C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot O\cdot N \end{array}$(?) bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C—C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot N \end{array}$(?). Zur Konstitution vgl. a. PONZIO, *G.* **56** [1926], 501; P., CERRINA, *G.* **58** [1928], 28. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Amino-3-benzoyl-furazan (s. u.) mit Kaliumäthylat-Lösung (BÖESEKEN, ROSS VAN LENNEP, *R.* **31**, 202). — Flockiger Niederschlag mit $^1/_2$ $H_2O$. Schwer löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante als Säure: B., R. v. L. — Zersetzt sich beim Kochen mit überschüssiger Alkalilauge (B., R. v. L.). — $KC_9H_5O_3N_2$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol (B., R. v. L.). — $AgC_9H_5O_3N_2$. Sehr lichtbeständig. Löst sich in wäßr. Ammoniak zu einer krystallinischen Doppelverbindung $AgC_9H_5O_3N_2 + NH_3$.

**3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolon-(4)-imid, 4-Imino-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazolin bezw. 4-Amino-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazol, 4-Amino-3-benzoyl-furazan** $C_9H_7O_2N_3$ = $\begin{array}{l} HN:C—C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot O\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C—C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 682)*. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzoyl-furoxan (S. 605) mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak, neben Benzamid (BÖESEKEN, ROSS VAN LENNEP, *R.* **31**, 200). — Löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung das Kaliumsalz des 3-Benzoyl-1.2.5-oxdiazolons-(4)(?) (s. o.). Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Äther erhält man 4-Amino-3-[α.α-dichlor-benzyl]-1.2.5-oxdiazol (S. 591).

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

**2.2′-Methylen-bis-[4.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)]-anhydrid, 4.5.4′.5′-Tetramethyl-pyrromethan-(2.2′)-dicarbonsäure-(3.3′)-anhydrid** $C_{15}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C—C\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C—C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C—CH_2—C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ s. bei 2.2′-Methylen-bis-[4.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 552).

## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

**3-Methyl-4-phthalidyliden-pyrazolon-(5)** $C_{12}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$\begin{array}{l} OC\diagup O \diagdown C:C—C\cdot CH_3 \\ \quad C_6H_4 \quad OC\cdot N(R)\cdot N \end{array}$

**1-Phenyl-3-methyl-4-phthalidyliden-pyrazolon-(5)** $C_{18}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = $C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-$\varDelta^2$-pyrazolinyl-(4)]-phthalid (S. 665) mit Nitrobenzol oder anderen hochsiedenden Lösungsmitteln, neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] **87**, 130). — Rote Nadeln (aus Eisessig, Chloroform oder Benzol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 212—219°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, schwer oder unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalilauge. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Alkalilauge 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazolon-(5). Liefert beim Zusammenschmelzen mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) wieder die Ausgangsverbindung.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

**3.4-Dibenzoyl-1.2.5-oxdiazolin** $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot C—CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot NH \end{array}$.

**2.3-Dichlor-3.4-dibenzoyl-1.2.5-oxdiazolin, 3.4-Dibenzoyl-furazan-dichlorid-(2.3)** $C_{16}H_{10}O_3N_2Cl_2$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot C—CCl\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot NCl \end{array}$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (BÖESEKEN, BASTET, *R.* **31**, 213). — *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoyl-furoxan (S. 605) mit Phosphorpentachlorid auf 110° (BÖE., BA.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Spaltet beim Kochen mit starker Alkalilauge Benzoesäure ab.

# 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

## Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_3N_2$.

1. ***3.4-Dibenzoyl-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Dibenzoyl-furazan*** $C_{16}H_{10}O_3N_2$ =
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C$——$C \cdot CO \cdot C_6H_5$
$N \cdot O \cdot N$

**3.4-Dibenzoyl-furazan-oxyd, Dibenzoylfuroxan** $C_{16}H_{10}O_4N_2$ =
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C$——$C \cdot CO \cdot C_6H_5$
$N \cdot O \cdot N:O$ *(S. 684)*. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 110° 3.4-Dibenzoyl-furazan-dichlorid-(2.3) (S. 604) (Böeseken, Bastet, *R.* **31**, 212). Einw. von Kalilauge bei —20° und höherer Temperatur: Böe., Ba. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak 4-Amino-3-benzoyl-1.2.5-oxdiazol (S. 604) und Benzamid (Böe., Ross van Lennep, *R.* **31**, 200). Gibt beim Erwärmen mit p-Brom-anilin in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig 4-Nitroso-3-[4-brom-anilino]-5-phenyl-isoxazol (S. 279) (Böe., *R.* **29**, 283; vgl. Wieland, Gmelin, *A.* **375**, 302); analog entsteht mit p-Anisidin 4-Nitroso-3-p-anisidino-5-phenyl-isoxazol (S. 280) (Wie., G.).

2. ***2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-phenmorpholon-(3), [Indol-(2)]-[(benzo-1.4-oxazin)-(2)]-indigo*** $C_{16}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

**2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-1-thio-phenmorpholon-(3), [Indol-(2)]-[(benzo-1.4-thiazin)-(2)]-indigo** $C_{16}H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_4<{CO \atop NH}>C=C{OC \cdot NH \atop —S}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiazin] (S. 273) mit Isatin-α-anil in Benzoesäureäthylester (Herzog, *B.* **52**, 2272). — Braunviolette Nadeln (aus Benzoesäureäthylester oder Pyridin). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung oberhalb 300°. Leicht löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; Verdünnen bewirkt Farbumschlag nach Rot und schließlich Ausfällen des Farbstoffs; erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so wird die Lösung schmutzig weinrot. — Gibt beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Alkalilauge auf 70—80° eine grünlichgelbe Küpe. Färbt Baumwolle blauviolett, Wolle rotviolett.

**2-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-sulfazon** $C_{16}H_{10}O_4N_2S$ = $C_6H_4<{CO \atop NH}>C=C{OC \cdot NH \atop \cdot SO_2}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Sulfazon (S. 273) mit Isatin-α-anil in Acetanhydrid (Herzog, *B.* **51**, 518). — Blaurote, metallischglänzende Krystalle. Die Farbe des Pulvers ist blaustichig rot. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sublimiert beim Erhitzen unter Bildung violetter Dämpfe und teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin, sehr schwer in den niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalilauge mit gelblichgrüner Farbe, bei sofortigem Zusatz von Mineralsäuren fällt der unveränderte Farbstoff wieder aus. — Zersetzt sich bei längerer Einw. von Alkalilauge oder beim Erwärmen mit Soda-Lösung. Gibt mit Hydrosulfit in Alkalilauge eine gelbliche Küpe, deren Farbstoff auf Filtrierpapier erst erdbeerfarbig, dann blaurot und schließlich tiefgrün wird. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun übergeht, beim Verdünnen fällt der Farbstoff aus. Löslich in 20%igem Oleum mit roter Farbe, offenbar unter Sulfurierung, da der Farbstoff beim Verdünnen nicht ausfällt.

3. ***2-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-phenmorpholon-(3), [Indol-(3)]-[(benzo-1.4-oxazin)-(2)]-indigo*** $C_{16}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

**2-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-1-thio-phenmorpholon-(3), [Indol-(3)]-[(benzo-1.4-thiazin)-(2)]-indigo** $C_{16}H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_4<{C \atop NH>CO}=C{OC \cdot NH \atop —S}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-thiazin] (S. 273) mit Isatin-β-anil in Acetanhydrid (Herzog, *B.* **52**, 2274). — Orangerote Nadeln. F: ca. 270°. Sublimiert beim Erhitzen unter Bildung gelblichroter Dämpfe. — Zersetzt

sich beim Erwärmen mit Alkalilauge. Gibt mit Hydrosulfit und Alkalilauge eine rötlichgelbe Küpe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter Sulfurierung nach Rötlichbraun umschlägt. Löslich in rauchender Schwefelsäure mit blaustichig roter Farbe unter Sulfurierung.

**2-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-sulfazon** $C_{16}H_{10}O_4N_2S$ = $C_6H_4<{NH \atop }>$C(=C$<{CO \atop CO}$)... 

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>CO$ =C·SO$_2$ / OC·NH > $C_6H_4$.

*B.* Beim Kochen von Sulfazon mit Isatin-β-anil in Acetanhydrid (Herzog, *B.* **51**, 519). — Blaurote Krystalle; rötlichbraunes Pulver. F: ca. 300° (Zers.). Leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, schwer in den meisten niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim trocknen Erhitzen unter Bildung braungelber Dämpfe. Löslich in verd. Alkalilauge mit blauroter Farbe, die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, namentlich beim Erwärmen. Die frisch bereitete alkalische Lösung schlägt auf Zusatz von Hydrosulfit nach Rötlichgelb um; die Lösung besitzt keine Eigenschaften einer Küpe. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, unter Sulfurierung löslich in 20%igem Oleum mit rotbrauner Farbe.

## 11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

**3-Phenyl-4-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 688*). *B.* Beim Erwärmen von 4.4-Dibrom-3-phenyl-isoxazolon-(5) (S. 279) mit Indoxylsäure oder Indoxyl bei Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin in Eisessig auf dem Wasserbad (Meyer, *C. r.* **154**, 1513; *Bl.* [4] **13**, 994). — Leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe. — Gibt mit rauchender Schwefelsäure eine (nicht näher beschriebene) Sulfonsäure, die tierische Faser rosa färbt (M., *Bl.* [4] **13**, 994).

$C_6H_4<{CO \atop NH}>C=C$—$C\cdot C_6H_5$ / OC·O·N

**[5-Brom-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_9O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 5-Brom-isatinchlorid in Benzol (Meyer, *Bl.* [4] **13**, 996). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform, Essigester und Aceton.

Br·$C_6H_3<{CO \atop NH}>C=C$—$C\cdot C_6H_5$ / OC·O·N

**[5.7-Dibrom-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_8O_3N_2Br_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid in Benzol (Meyer, *Bl.* [4] **13**, 996). — Rote Plättchen (aus Eisessig). Leichter löslich als das Monobromderivat (s. o.). Ist kein Küpenfarbstoff.

I. Br·(Br)$C_6H_2<{CO \atop NH}>C=C$—$C\cdot C_6H_5$ / OC·O·N  II. $O_2N\cdot C_6H_3<{CO \atop NH}>C=C$—$C\cdot C_6H_5$ / OC·O·N

**[5-Nitro-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{17}H_9O_5N_3$, Formel II. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 5-Nitro-isatinchlorid (Meyer, *Bl.* [4] **13**, 997). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit eosinroter Farbe.

## 12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3N_2$.

**[4.5-Benzo-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{21}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) mit 4.5-Benzo-isatinchlorid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 312) (Meyer, *Bl.* [4] **13**, 998). — Dunkelbraune, mikroskopische Nadeln (aus Äthylenbromid). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe. Bildet eine grünlichgelbe Küpe. Färbt Baumwolle kaum an.

$C_{10}H_6<{CO \atop NH}>C=C$—$C\cdot C_6H_5$ / OC·O·N

# C. Trioxo-Verbindungen.

## 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

**1. 2.4.6-Trioxo-5-furfuryliden-hexahydropyrimidin, N.N'-Furfuryliden-malonyl-harnstoff, 5-Furfuryliden-barbitursäure** $C_9H_6O_4N_2$ =

HC——CH
$HC \cdot O \cdot C \cdot CH{:}C{<}{}^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}{>}CO$ *(S. 689)*. *B.* Zur Bildung aus Furfurol und Barbitursäure vgl. a. Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2159.

**4.6-Dioxo-2-imino-5-furfuryliden-hexahydropyrimidin, N.N'-Furfuryliden-malonyl-guanidin** $C_9H_7O_3N_3 = OC_4H_3 \cdot CH{:}C{<}{}^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Furfurol bei der Einw. von N.N'-Malonyl-guanidin in 12%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2159, 2162). — Dunkelgrüner, flockiger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Salzsäure.

**4.6-Dioxo-2-thion-5-furfuryliden-hexahydropyrimidin, N.N'-Furfuryliden-malonyl-thioharnstoff, 5-Furfuryliden-2-thio-barbitursäure** $C_9H_6O_3N_2S = OC_4H_3 \cdot CH{:}C{<}{}^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}{>}CS$. *B.* Aus Furfurol und Thiobarbitursäure in 12%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2159, 2161). — Citronengelber, flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Essigsäure, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in Ammoniak, Pyridin und Alkalien mit grünlichblauer Farbe, die allmählich wieder verschwindet. Unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren.

**2. 2.4.6-Trioxo-5-[5-methyl-furfuryliden]-hexahydropyrimidin, 5-[5-Methyl-furfuryliden]-barbitursäure** $C_{10}H_8O_4N_2$ =

HC——CH
$CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH{:}C{<}{}^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}{>}CO$.

**4.6-Dioxo-2-thion-5-[5-methyl-furfuryliden]-hexahydropyrimidin, 5-[5-Methyl-furfuryliden]-2-thio-barbitursäure** $C_{10}H_8O_3N_2S$ = HC——CH / $CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH{:}C{<}{}^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}{>}CS$. *B.* Aus 5-Methyl-furfurol bei der Einw. von Thiobarbitursäure in 12%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2163). — Flockiger, gelber Niederschlag.

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

### Trioxo-Verbindungen $C_{11}H_6O_4N_2$.

1. ***2.4-Dioxo-5-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-oxazolidin, [Indol-(2)]-[2-oxo-oxazolin-(5)]-indigo*** $C_{11}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{=}C \cdot O \cdot CO$ (mit OC——NH)

**5-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-rhodanin, [Indol-(2)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo bezw. [Indol-(2)]-[2-mercapto-thiazol-(5)]-indigo** $C_{11}H_6O_2N_2S_2$ = OC——NH / $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{=}C \cdot S \cdot CS$ bezw. OC——N / $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{=}C \cdot S \cdot C \cdot SH$. Zur Konstitution vgl. auch Gränacher, Mahal, *Helv.* **6** [1923], 468, 473. — *B.* Beim Kochen von Rhodanin (S. 309) mit 1 Mol Isatin-α-anil in Acetanhydrid (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 77). — Schwärzliche Nadeln (aus Eisessig) oder violettschwarze Stäbchen (durch Sublimation) (F., Fr.). Leicht löslich in Nitrobenzol und Eisessig mit bläulichroter Farbe, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (F., Fr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigbraun und wird beim Verdünnen mit Wasser bläulichrot; die Lösung in Soda-Lösung ist rot (F., Fr.). — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ und Soda-Lösung eine hellgelbe Küpe (F., Fr.).

2. ***2.4-Dioxo-5-[2-oxo-indolinyliden-(3)]-oxazolidin, [Indol-(3)]-[2-oxo-oxazolin-(5)]-indigo*** $C_{11}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\langle C(:C\cdot O\cdot CO)\cdot CO\cdot NH \cdot\cdot\cdot\rangle$ — C=C·O·CO / NH·CO OC—NH

**[Indol-(3)]-[2-oxo-thiazolin-(5)]-indigo** bezw. **[Indol-(3)]-[2-oxy-thiazol-(5)]-indigo** $C_{11}H_6O_2N_2S = C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·CO, OC—NH) bezw. $C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·C·OH, OC—N) bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* 6 [1923], 467. — *B.* Bei kurzem Erwärmen von Senfölessigsäure (S. 303) mit Isatin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 137). — Orangegelbes Pulver (aus Eisessig) (A.). Färbt sich von 300° ab dunkel und ist bei 370° noch nicht geschmolzen (A.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzoesäureäthylester; löslich in siedendem Anilin (A.).

**5-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-pseudothiohydantoin, [Indol-(3)]-[2-imino-thiazolin-(5)]-indigo** bezw. **[Indol-(3)]-[2-amino-thiazol-(5)]-indigo** $C_{11}H_7O_2N_3S = C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·C:NH, OC—NH) bezw. $C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·C·$NH_2$, OC—N) bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* 6 [1923], 467. — *B.* Bei kurzem Erwärmen von Pseudothiohydantoin (S. 303) mit Isatin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 136). — Bräunlichrote Nadeln (aus Eisessig). Ist bis 360° noch nicht geschmolzen (A.). Löslich in siedendem Anilin, Eisessig und Benzoesäureäthylester, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton (A.).

**5-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-rhodanin, [Indol-(3)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo** bezw. **[Indol-(3)]-[2-mercapto-thiazol-(5)]-indigo** $C_{11}H_6O_2N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·CS, OC—NH) bezw. $C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·C·SH, OC—N) bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* 6 [1923], 467. — *B.* Beim Kochen von Rhodanin (S. 309) mit 1 Mol Isatin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 138). — Dunkelbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300° (A.). Löslich in Eisessig mit brauner Farbe (A.).

**3-Phenyl-5-[2-oxo-indolinyliden-(3)]-rhodanin, [Indol-(3)]-[3-phenyl-2-thion-thiazolin-(5)]-indigo** $C_{17}H_{10}O_2N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle CO$ (C=C·S·CS, OC—N·$C_6H_5$). Zur Konstitution vgl. a. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* 6 [1923], 467. — *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-rhodanin (S. 310) mit Isatin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* 38, 135). — Purpurrote Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 260° (A.). Löslich in heißem Benzol, Eisessig und Benzoesäureäthylester, schwer löslich in siedendem Alkohol (A.).

# D. Tetraoxo-Verbindungen.

**4.4′-Dioxo-1.4.1′.4′-tetrahydro-dichinolyl-(2.3′)-dicarbonsäure-(3.2′)-anhydrid** $C_{20}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.4′-Dioxy-dichinolyl-(2.3′)-dicarbonsäure-(3.2′)-anhydrid, S. 614.

$C_6H_4$—CO—C—————C—NH—$C_6H_4$ / NH—C—CO·O·CO—C—CO

# E. Pentaoxo-Verbindungen.

**Cyclisches Ureid der Mekonsäure, N.N′-Mekonyl-harnstoff** $C_8H_4O_6N_2$ = OC⟨CO—CH—CO—NH / >O / CH=C——CO—NH⟩CO bezw. OC⟨C(OH)=C—CO—NH / >O / CH===C—CO—NH⟩CO. *B.* Beim Kochen von Mekonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 526) mit Harnstoff, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* 96, 78, 83). — Gelbes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 173° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Giftwirkung auf Frösche: L. — Silbersalz. Gelber Niederschlag.

Monoäthylderivat $C_{10}H_8O_6N_2 = C_8H_3O_6N_2(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N'-Mekonyl-harnstoffs beim Kochen mit Äthyljodid (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 78, 84). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser und Äther. Leicht löslich in Natronlauge. — Giftwirkung auf Frösche: L.

Monopropylderivat $C_{11}H_{10}O_6N_2 = C_8H_3O_6N_2(CH_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 78, 84). — Krystallpulver. F: 141° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser und Äther. Löslich in Natronlauge. — Giftwirkung auf Frösche: L.

Monoallylderivat $C_{11}H_8O_6N_2 = C_8H_3O_6N_2(CH_2\cdot CH:CH_2)$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 84). — Krystallpulver. F: 143° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser und Äther.

**Cyclisches Thioureid der Mekonsäure, N.N'-Mekonyl-thioharnstoff** $C_8H_4O_5N_2S$ =

```
  /CO—CH—CO—NH\                    /C(OH)=C—CO—NH\
OC<     >O       >CS   bezw.   OC<        >O       >CS.
  \CH=C——CO—NH/                    \CH===C—CO—NH/
```

*B.* Beim Kochen von Mekonsäure mit Thioharnstoff, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 85). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 181° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — Giftwirkung auf Frösche: L. — Silbersalz. Gelbes Krystallpulver.

Monopropylderivat $C_{11}H_{10}O_5N_2S = C_8H_3O_5N_2S(CH_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N'-Mekonyl-thioharnstoffs beim Erhitzen mit Propyljodid auf 110° (LAUTENSCHLÄGER, *Bio. Z.* **96**, 85). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Giftwirkung auf Frösche: L.

# F. Oxy-oxo-Verbindungen.

## 1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

**2-Oxy-5-oxo-$\Delta^2$-1.3.4-oxdiazolin, 5-Oxy-1.3.4-oxdiazolon-(2)**

```
             N——NH
C2H2O3N2 =   ‖   |   .
           HO·C·O·CO
```

*A. Funktionelle Derivate des 5-Oxy-1.3.4-thiodiazolons-(2).*

**3-Phenyl-5-methoxy-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** $C_{15}H_{13}ON_3S$ =

```
      N——N·C6H5
      ‖   |
CH3·O·C·S·C:N·C6H5
```

*B.* Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 599) bei der Einw. von Diazomethan in Äther (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 238) oder neben 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 599) bei der Einw. von Dimethylsulfat (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 573). — Prismen (aus Alkohol). F: 74,5—75,5° (N., A.), 77—78° (B., L.). — Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe quantitativ ab (B., L.). Ist gegen siedende alkoholische Kalilauge ziemlich beständig (B., L.; vgl. N., A.).

**3-Phenyl-5-äthoxy-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** $C_{16}H_{15}ON_3S$ =

```
       N——N·C6H5
       ‖   |
C2H5·O·C·S·C:N·C6H5
```

*B.* Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (S. 599) bei der Einw. von Diazoäthan in Äther (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—81°.

*B. Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolons-(2).*

**5-Methylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin** bezw. **2-Methylmercapto-5-amino-1.3.4-thiodiazol** $C_3H_5N_3S_2$ =

```
      N——NH                    N——N
      ‖   |          bezw.     ‖  ‖
CH3·S·C·S·C:NH           CH3·S·C·S·C·NH2
```

*B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_4H_6N_6S_4$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) mit Alkohol, Benzol oder sehr verd. Mineralsäuren (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 357). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—178°.

Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit $\beta$-Naphthol in Gegenwart von Alkali Naphthochinon-(1.2)-[5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolinyliden-(2)-hydrazon]-(1) (S. 611).

**5-Methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** bezw. **2-Methylmercapto-5-anilino-1.3.4-thiodiazol** $C_9H_9N_3S_2$ = $CH_3\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}NH}{\overset{|}{C}}:N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 249) auf 140° (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] **93**, 360). Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester bei der Einw. von Methyljodid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (B., B.). Entsteht auch aus 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 600) und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (B., SCHMIDT, *B.* **46**, 2246). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 127° (B., B.; B., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Wärme, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther (B., SCH.). — Gibt bei der Einw. von Nitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure das nachfolgende Nitrosoderivat (B., SCH.). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° erhält man ein Benzylderivat (s. u.) (B., SCH.).

Nitrosoderivat $C_9H_8ON_4S_2 = C_9H_8S_2N_3(NO)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Nitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2247). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 84—85°. Sehr leicht löslich in Benzol. — Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Zersetzung ein.

Benzylderivat $C_{16}H_{15}N_3S_2 = C_9H_8S_2N_3(CH_2\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2247). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{16}H_{15}N_3S_2 + HCl$. Prismen. F: ca. 169°.

**5-Benzylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin** bezw. **2-Benzylmercapto-5-amino-1.3.4-thiodiazol** $C_9H_9N_3S_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}NH}{\overset{|}{C}}:NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 600) bei der Einw. von Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 157° bis 158°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in warmer verdünnter Salzsäure. — Hydrochlorid. Nadeln.

**5-Benzylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin** bezw. **2-Benzylmercapto-5-anilino-1.3.4-thiodiazol** $C_{15}H_{13}N_3S_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}NH}{\overset{|}{C}}:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 249) bei der Einw. von Benzylchlorid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] **93**, 361). Beim Erhitzen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester auf 140° (B., B.). Entsteht ferner bei der Einw. von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidins (S. 600) (B., SCHMIDT, *B.* **46**, 2246). — Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 141° (B., SCH.; B., B.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther (B., SCH.).

**Bis-[5-methylimino-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid** bezw. **Bis-[5-methylamino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid** $C_6H_8N_6S_4$ = $\left[-S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}NH}{\overset{|}{C}}:N\cdot CH_3\right]_2$ bezw. $\left[-S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot NH\cdot CH_3\right]_2$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 5-Methylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 600) beim Behandeln mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 263). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 202°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**Bis-[5-allylimino-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid** bezw. **Bis-[5-allylamino-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid** $C_{10}H_{12}N_6S_4$ = $\left[-S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}NH}{\overset{|}{C}}:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\right]_2$ bezw. $\left[-S\cdot \overset{N\text{—}}{\overset{\|}{C}}\cdot S\cdot \overset{\text{—}N}{\overset{\|}{C}}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\right]_2$ bezw. weitere desmotrope Form *(S. 691)*. *B.* Aus 5-Allylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (S. 600) beim Behandeln mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung

(BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 267). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol.

**Naphthochinon-(1.2)-[5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolinyliden-(2)-hydrazon]-(1)** bezw. **[2-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2)** $C_{13}H_{10}ON_4S_2 = \overset{N—NH}{CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot N:C_{10}H_6:O}$ bezw. $\overset{N—N}{CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH}$. *B.* Man diazotiert 2-Methylmercapto-5-amino-1.3.4-thiodiazol (S. 609) in salzsaurer Lösung und kuppelt anschließend mit β-Naphthol in Gegenwart von Alkali (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 358). — Braunrote, grünschimmernde Nadeln. F: 167°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Alkohol mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

## *C. Funktionelle Derivate des 5-Mercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2).*

**5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** bezw. **2-Mercapto-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol** $C_3H_4N_2S_3 = \overset{N—NH}{CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}$ bezw. $\overset{N—N}{CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot SH}$ *(S. 693). B.* Bei gelindem Erwärmen von Dithiocarbazinsäuremethylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) mit Kaliumrhodanid in n-Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 341, 354). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blätter (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroläther; leicht löslich in Ammoniak. — Liefert bei der Einw. von alkal. Jod-Kaliumjodid-Lösung Bis-[5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (S. 584). Bei der Einw. von Methyljodid und alkoh. Alkalilauge erhält man 2.5-Bis-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol (S. 583).

**3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** $C_9H_8N_2S_3 = \overset{N—N\cdot C_6H_5}{CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}$ *(S. 695).* — $C_9H_8N_2S_3 + 2HgNO_2 + 8H_2O$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) in Chloroform beim Behandeln mit Quecksilbernitrit-Lösung (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 268). Gelbliche Körner.

**3-Phenyl-5-[β-brom-äthylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2)** $C_{10}H_9N_2BrS_3 = \overset{N—N\cdot C_6H_5}{CH_2Br\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}$. *B.* Bei der Einw. von Äthylenbromid auf das Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins in heißem Alkohol (RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1312). — Krystalle (aus Äther). F: 94°.

**2.4.6-Tris-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-resorcin** $C_{30}H_{18}O_2N_6S_9 = (HO)_2C_6H\left[\overset{N—N\cdot C_6H_5}{-S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}\right]_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von 2.4.6-Tribrom-resorcin in Alkohol bei 50° (RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1311). — Krystalle (aus Alkohol + Schwefelkohlenstoff). F: 166°.

**ω.ω-Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-toluol** $C_{23}H_{16}N_4S_6 = C_6H_5\cdot CH\left[\overset{N—N\cdot C_6H_5}{-S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}\right]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Benzalchlorid in siedendem Alkohol (RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1311). — Krystallinischer Niederschlag. F: 59—62°.

**Tris-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-methan** $C_{25}H_{16}N_6S_9 = CH\left[\overset{N—N\cdot C_6H_5}{-S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}\right]_3$. *B.* Aus 3 Mol des Kaliumsalzes des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins beim Kochen mit Bromoform + Alkohol oder Jodoform + Alkohol oder [als additionelle Verbindung mit Alkohol (s. u.)] beim Erhitzen mit Chloroform + Alkohol im Rohr auf 210—220° (RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1309). — Gelbes Pulver. F: 66—68°. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. — Verbindung mit Alkohol $C_{25}H_{16}N_6S_9 + 2C_2H_6O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 62°.

**Nitro-tris-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)-mercapto]-methan** $C_{25}H_{15}O_2N_7S_9 = O_2N\cdot C\left[\overset{N—N\cdot C_6H_5}{-S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}\right]_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Chlorpikrin in Alkohol bei 50° (RÂY, GUHA, DAS, *Soc.* **115**, 1311). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°.

**3-Phenyl-5-[carboxy-methylmercapto]-1.3.4-thiodiazolthion-(2), S-[4-Phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-thioglykolsäure** $C_{10}H_8O_2N_2S_3$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{N\text{—}N\cdot C_6H_5}{\overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2.5-dithion-1.3.4-thiodiazolidins bei der Einw. von Chloressigsäure in heißem Wasser (Rây, Guha, Das, *Soc.* **115**, 1312). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°.

**Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid** $C_{16}H_{10}N_4S_6$ = $\left[\begin{matrix} N\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ \text{—}S\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}\right]_2$ (*S. 697*). Gibt beim Kochen mit Mercurijodid und Äthyljodid in Schwefelkohlenstoff die Verbindung $C_{20}H_{20}N_4I_4S_6Hg$ (Rây, Guha, *Soc.* **115**, 263, 271). — $C_{16}H_{10}N_4S_6 + HgO + Hg(NO_3)_2$. *B.* Aus Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid bei der Einw. von Mercurinitrit (R., G.).

Verbindung $C_{20}H_{20}N_4I_4S_6Hg$. *B.* Beim Kochen von Bis-[4-phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid mit Mercurijodid und Äthyljodid in Schwefelkohlenstoff (Rây, Guha, *Soc.* **115**, 263, 271).

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

**[5-Oxo-4-(α-oxy-benzyl)-tetrahydrofuryl-(3)]-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-methan** $C_{15}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot \underset{OC\cdot O\cdot CH_2}{HC\text{——}CH}\cdot CH_2\cdot \underset{HC\cdot NH}{C\text{—}N}\!\!>\!CH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot \underset{OC\cdot O\cdot CH_2}{HC\text{——}CH}\cdot CH_2\cdot \underset{HC\text{—}N}{C\cdot NH}\!\!>\!CH$.

**[5-Oxo-4-(α-oxy-benzyl)-tetrahydrofuryl-(3)]-[1-methyl-imidazyl-(5)]-methan, Pilosin (Carpilin)** $C_{16}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot \underset{OC\cdot O\cdot CH_2}{HC\text{——}CH}\cdot CH_2\cdot \underset{HC\text{——}N}{C\cdot N(CH_3)}\!\!>\!CH$. *V.* Neben anderen Alkaloiden in Pilocarpus microphyllus (Pyman, *Soc.* **101**, 2260; Léger, Roques, *C. r.* **155**, 1088; **156**, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 5; *C.* **1913** I, 174, 713), dessen Blätter ca. 0,007% Pilosin enthalten (Py.); die Trennung von Pilocarpin und Isopilocarpin erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Nitrate oder Chloride aus Wasser, in welchem die Nitrate bezw. Chloride des Pilocarpins und des Isopilocarpins schwerer löslich sind; die Trennung von den übrigen Basen erfolgt durch mehrmalige fraktionierte Fällung ihrer Lösung in verd. Säure mit Ammoniak (Py.; L., R., *C. r.* **155**, 1085; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 5). — Tafeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus 90%igem Alkohol oder Wasser). F: 187° (korr.) (Py.), 184—185° (korr.) (L., R., *C. r.* **155**, 1088; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 5). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, Essigester und Aceton (Py.; L., R., *C. r.* **155**, 1088; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 5). Leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in kalten verdünnten Alkalien (Py.). $[\alpha]_D^{22}$: +35,9° (Alkohol; p = 1) (L., R., *C.* **1913** I, 713; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 6); $[\alpha]_D$: +39,9° (Alkohol; c = 0,8), +40,2° (Chloroform; c = 1,2) (Py.). Gibt mit Phenolphthalein keine Färbung, bläut aber roten Lackmus (L., R., *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 6). — Die Salze des Pilosins sind gegen kalte Permanganat-Lösung beständig (L., R., *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 8). Beim Erhitzen mit Salpetersäure erhält man Benzoesäure (L., R., *C. r.* **155**, 1090; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 10). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° Benzaldehyd, Pilosinin (S. 586) und Anhydropilosin (S. 594) (L., R., *C. r.* **155**, 1090; **156**, 1687; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 10; **8**, 56). Gibt beim Lösen in Alkalilaugen oder Barytwasser die entsprechenden Salze der Carpilinsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 563) (L., R., *C. r.* **155**, 1090; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 9). Zerfällt bei längerem Kochen mit ca. 20%iger Kalilauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers oder beim Erhitzen mit verd. Kalilauge im Rohr auf 140° in Benzaldehyd und Pilosinin (S. 586) (Py.; L., R., *C. r.* **156**, 1688; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 59). — Bei der Einw. von Methyljodid und Methanol bei Zimmertemperatur entsteht Pilosin-jodmethylat (S. 613) (L., R., *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 8). Beim Kochen mit einem Gemisch aus Acetanhydrid und Eisessig erhält man Anhydropilosin (S. 594) (Py.). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in konz. Kalilauge O-Benzoyl-pilosin (S. 613) (L., R., *C. r.* **155**, 1090; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 9). — Pilosin zeigt nur eine sehr schwache pilocarpinähnliche physiologische Wirkung (Laidlaw, *Soc.* **101**, 2264; Camus, *C. r.* **155**, 1091; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 13).

$C_{16}H_{18}O_3N_2 + HCl$. Prismen (aus 90%igem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol (Léger, Roques, *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 7). $[\alpha]_D^{22}$: +23,1° (Wasser; p = 1,2) (L., R., *C.* **1913** I, 713; *J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 7). — $2C_{16}H_{18}O_3N_2 + H_2SO_4$. Prismen oder Tafeln (aus

Alkohol). F: 194—195° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **101**, 2267). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (PY.; L., R., *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 7). $[\alpha]_D$: +21,0° (Wasser; c = 4) (PY.). Beständig gegen verd. Schwefelsäure bei 140° (L., R.). — $C_{16}H_{18}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 143—144° (korr.) (PY.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Eisessig. — $2C_{16}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 5(?)H_2O$. Verwitternde Blättchen (L., R., *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 7). — Saures Tartrat $C_{16}H_{18}O_3N_2 + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Alkohol). F: 135—136° (korr.) (PY.). $[\alpha]_D$: +24,2° (Wasser(?); c = 4).

**O-Benzoyl-pilosin** $C_{23}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot HC$—$CH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot O\cdot CH_2$ $HC$—$N$ >CH. *B.* Aus Pilosin bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von konz. Kalilauge (LÉGER, ROQUES, *C. r.* **155**, 1090; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 9). — Amorph. — $2C_{23}H_{22}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallkörner (aus 60%igem Alkohol).

**Pilosin-hydroxymethylat** $C_{17}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot HC$—$CH\cdot CH_2\cdot C$—$N(CH_3)$ / $OC\cdot O\cdot CH_2$ $HC\cdot N(CH_3)(OH)$ >CH. — Jodid $C_{17}H_{21}O_3N_2\cdot I$. *B.* Aus Pilosin bei der Einw. von Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur (LÉGER, ROQUES, *C. r.* **155**, 1089; *J. Pharm. Chim.* [7] 7, 8). Gelbliche Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Methanol, schwer in kaltem Wasser. — Bleibt unverändert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr.

### c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

**Lacton des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-4-[α-oxy-benzyl]-pyrazols** $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt vielleicht der als 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 264) abgehandelten Verbindung zu.

[Formel: $C_6H_4$(OC—O—)·N—N=C·CH_3; C=C·CH(OH)·C_6H_5]

## 2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

**Anhydrid der 3(bezw. 5)-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(5 bezw. 3)-essigsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2$, Formel I, bezw. desmotrope Form.

**Anhydrid der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)** $C_{14}H_{10}O_5N_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-

I. HO·C—C<(CH₂—CO)>O; N—NH—C(—CO—O)

II. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$=C<(CH₂—CO)>O; $C_6H_5\cdot N$—N=C(—CO—O)

essigsäure-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 595) mit überschüssigem Acetylchlorid (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **44**, 1569). — Nadeln (aus Benzol). F: 150—151°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol den Monoäthylester der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 564). Beim Kochen mit Alkalilauge erhält man 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) zurück.

### b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.

**Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{17}H_{10}O_4N_2$.

1. ***3-[2-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(2-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo*** $C_{17}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_4$<(CO)(NH)>C=C—C·$C_6H_4$·OH; OC·O·N]

**[5-Brom-indol-(2)]-[3-(2-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{18}H_{11}O_4N_2Br$ = $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 3-[2-Methoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) mit 5-Brom-isatinchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 239). — Grüne, goldschimmernde Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser und in Säuren. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit violettroter Farbe. Löst sich in kalten Alkalien (wohl unter Aufspaltung des Lactonringes) mit blaßgelber Farbe. Verhalten der alkal. Lösung gegen $Na_2S_2O_4$: W., S.

2. ***3-[3-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(3-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo*** $C_{17}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**[5-Brom-indol-(2)]-[3-(3-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{18}H_{11}O_4N_2Br$ = $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 239). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung.

3. ***3-[4-Oxy-phenyl]-4-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-isoxazolon-(5), [Indol-(2)]-[3-(4-oxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo*** $C_{17}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $OC\cdot O\cdot N$.

**[5-Brom-indol-(2)]-[3-(4-methoxy-phenyl)-isoxazol-(4)]-indigo** $C_{18}H_{11}O_4N_2Br$ = $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot N$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **13**, 239). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie die beiden vorangehenden Verbindungen.

# 3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

## a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5N_2$.

**3.4-Bis-[4-oxy-benzoyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[4-oxy-benzoyl]-furazan** $C_{16}H_{10}O_5N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $N\cdot O\cdot N$.

**3.4-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-furazan-oxyd, Dianisoylfuroxan** $C_{18}H_{14}O_6N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $N\cdot O\cdot N{:}O$ (*S. 705*). *B.* Entsteht in geringer Menge bei kurzer Einw. von konz. Salpetersäure auf 4-Methoxy-acetophenon (HARDING, *Soc.* **105**, 2794).

## b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_5N_2$.

**4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2')-anhydrid** („Chinacridonsäureanhydrid") $C_{20}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Chinacridonsäure oder ihrem Calciumsalz (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 566) auf 300° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 479). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Sintert gegen 422° und schmilzt bei 437° (Zers.). Sehr schwer löslich in Xylol, etwas leichter in Nitrobenzol, sonst unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Etwas löslich in warmen Ammoniak, leicht löslich in siedenden Alkalilaugen. — Geht bei längerem Erwärmen mit Alkalilaugen wieder in Chinacridonsäure über.

OH
N
N CO·O·CO
HO

## 4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

**Lacton der 3.4-Dioxy-6-[3.5.6-trioxy-indazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{14}H_8O_6N_2$, Formel I.

**Lacton der 3.4-Dimethoxy-6-[3-oxy-5.6-dimethoxy-indazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{16}O_6N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 6.6'-Azoxyveratrumaldehyd (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 388) mit Nitrobenzol oder Eisessig (ROBINSON, *Soc.* **111**, 121). — Nadeln (aus Eisessig). F: 257°. — Die Lösung in siedender alkoholischer Kalilauge bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und scheidet auf Zusatz von Säure das Lacton allmählich wieder aus.

I. [Strukturformel: HO, HO·, N, N, ·OH, ·OH, OC, C, O]

II. [Strukturformel: O·CH3, CH3·O·, N, N, ·O·CH3, ·O·CH3, OC, C, O]

## 5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 9 Sauerstoffatomen.

**3.4-Bis-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-1.2.5-oxdiazol, 3.4-Bis-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-furazan** $C_{16}H_{10}O_9N_2 = \begin{matrix}(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3\\ \| & & \| \\ N & \cdot O\cdot & N\end{matrix}$.

**3.4-Bis-[5(oder 6)-nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoyl]-furazan-oxyd, Bis-[5(oder 6)-nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoyl]-furoxan** $C_{22}H_{20}O_{14}N_4 = \begin{matrix}O_2N\cdot(CH_3\cdot O)_3C_6H\cdot CO\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot NO_2\\ \| & & \| \\ N & \cdot O\cdot & N:O\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4-Trimethoxy-acetophenon mit konz. Salpetersäure (HARDING, *Soc.* **105**, 2799). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Eisessig. Unlöslich in verd. Soda-Lösung.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

**5-Methyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)** $C_4H_4O_3N_2 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C & — & N\\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C & \cdot O\cdot & N\end{matrix}$.

**5-Methyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_6H_8O_3N_2 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & — & N\\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C & \cdot O\cdot & N\end{matrix}$ *(S. 706)* ist im Ergw. (Bd. III/IV, S. 260) nach der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\\ CH_3\cdot CO\end{matrix}>C:N:N$ eingeordnet.

### 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.

**[Benzo-1.2.3-oxdiazolin]-carbonsäure-(4)** $C_7H_6O_3N_2$, Formel III.

**2-Phenyl-6-chlor-[benzo-1.2.3-oxdiazolin]-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, Formel IV. Diese Konstitution kommt vielleicht der im Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 548 beschriebenen Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$ zu.

III. [Strukturformel: HO2C, NH, NH, O]

IV. [Strukturformel: CH3·O2C, NH, N·C6H5, Cl·, O]

# 3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

## 1. Carbonsäuren $C_7H_4O_3N_2$.

1. *[Benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-carbonsäure-(3'), Benzfurazan-carbonsäure-(4)* $C_7H_4O_3N_2$, Formel I.

**[Benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]-carbonsäure-(3')** $C_7H_4O_2N_2Se$, Formel II. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2.3-Diamino-benzoesäure bei der Einw. von seleniger Säure in Wasser (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126). — Krystalle (aus Wasser). F: 222—223° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — Die Alkalisalze sind leicht löslich.

2. *[Benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-carbonsäure-(4'), Benzfurazan-carbonsäure-(5)* $C_7H_4O_3N_2$, Formel III.

**[Benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]-carbonsäure-(4')** $C_7H_4O_2N_2Se$, Formel IV. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 3.4-Diamino-benzoesäure bei der Einw. von seleniger Säure in Wasser (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen von 260° an unter Sintern dunkel und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 290° (Zers.) — Gibt in Wasser leicht lösliche Alkalisalze.

## 2. [Benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3) $C_8H_6O_3N_2$, Formel V bezw. VI.

**7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)** $C_8H_5O_5N_3$, Formel VII, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch vorsichtige Verseifung mit 0,2n-Natronlauge bei 0° (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 320). — Orangegelber Niederschlag. Sehr unbeständig. — Gibt beim Erhitzen bis auf 170° unter Kohlendioxyd-Abspaltung 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (S. 574). Die Lösung in kaltem Alkohol gibt beim Behandeln mit Silbernitrat und 0,1n-Ammoniak-Lösung ein gelbes Silbersalz, das beim Stehenlassen mit Äthyljodid in Benzol den Äthylester liefert.

**Äthylester** $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop O—N}$ bezw. desmotrope Form (*S. 708*). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf Oxalsäure-äthylester-anilidoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 207) in Eisessig (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 320). Zur Bildung bei der Einw. von Nitrit und verd. Schwefelsäure auf Oxalsäure-äthylester-anilidoxim vgl. a. S., L. — Die anfangs violette Lösung in Alkalien wird bald rot. — Gibt beim Kochen mit Zinnchlorür und Alkohol 2.5-Diamino-phenol. Liefert bei vorsichtigem Behandeln mit 0,2n-Natronlauge bei 0° die entsprechende Säure (s. o.) und in geringer Menge 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]; beim Behandeln mit 2 Mol 0,2n-Natronlauge bei Zimmertemperatur erhält man 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin], beim Kochen mit 3 Mol 0,2n-Natronlauge [4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff. Bei 4-stdg. Kochen mit alkoh. Salzsäure entstehen Ammoniumchlorid, das Hydrochlorid einer nicht näher untersuchten gelben Base, die bei 144° schmilzt, und ölige Produkte. — $KC_{10}H_8O_5N_3$. Dunkelroter Niederschlag. Löst sich in Alkohol mit violetter, in Aceton mit indigoblauer Farbe. In trocknem Zustand beständig.

**Amid** $C_8H_6O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_3<{NH\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \atop O—N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol salpetriger Säure auf Oxamidsäure-anilidoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 207) in äther. Suspension (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 330). Aus 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)-äthylester (s. o.) beim Behandeln mit Ammoniak (S., L.). — Zersetzt sich bei 243°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Gibt mit Alkalien eine purpurviolette Färbung.

**2(oder 4)-Benzoyl-7-nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{17}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{N{=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop O—N\cdot CO\cdot C_6H_5}$ oder $O_2N\cdot C_6H_3<{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop O—N}$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Benzoylchlorid auf den Äthylester der 7-Nitro-[benzo-1.2.4-oxdiazin]-carbonsäure-(3) in Pyridin (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 319). — Krystalle (aus Methanol). F: 165°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. — Wird durch Alkalilaugen verseift.

## 4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

**Carbonsäuren $C_9H_6O_3N_2$.**

1. *5-Phenyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)* $C_9H_6O_3N_2 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$.

**5-Phenyl-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 709)*. Ist im Ergw. (Bd. X, S. 394) nach der Formel $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C \\ C_6H_5\cdot CO \end{array}\!\!>C:N:N$ eingeordnet.

**5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_8O_2N_2S = \begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot N \end{array}$. *B.* Bei mehrtägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein eisgekühltes Gemisch aus Benzoyldiazoessigsäuremethylester und Ammoniumhydrosulfid in verd. Methanol unter Druck (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1988). — Krystalle (aus Äther). F: 60° (ST., B., H.). Leicht löslich in Äther und Methanol. Färbt sich am Licht braun (ST., B., H.). — Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Stickstoff (ST., B., H.; ST., H., *B.* **49**, 2525).

2. *4-Phenyl-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-Phenyl-furazan-carbonsäure-(3)* $C_9H_6O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 710)*. *B.* Beim Kochen von 5-Oxo-4-methyloximino-3-phenyl-isoxazolin (S. 326) mit überschüssiger Natronlauge und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 76).

# B. Dicarbonsäuren.

**1.2.5-Oxdiazol-dicarbonsäure-(3.4), Furazan-dicarbonsäure-(3.4)** $C_4H_2O_5N_2 = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{array}$ *(S. 713)*. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Diacetyl-furazan (S. 602) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure in der Kälte (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **21** I, 664). — Hygroskopische Prismen und Tafeln. F: 176—177° (Zers.). — $Ag_2C_4O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech.

**Furoxandicarbonsäure-diäthylester** $C_8H_{10}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ N\cdot O\cdot N:O \end{array}$ *(S. 714)*. *B.* Bei der freiwilligen Zersetzung des Dinitroessigsäureäthylesters (WAHL, *A. ch.* [8] **25**, 429). Zur Bildung bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester vgl. a. ULPIANI, *G.* **42** I, 218. Entsteht auch bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Diazoessigester in Benzol in der Kälte (WIELAND, REISENEGGER, *A.* **401**, 245). — $Kp_{15}$: 160° (U.). — Liefert beim Kochen mit Wasser Nitrocyanessigsäureäthylester (Ergw. Bd. II, S. 258) (U.).

**Furoxandicarbonsäure-diamid** $C_4H_4O_4N_4 = \begin{array}{c} H_2N\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH_2 \\ N\cdot O\cdot N:O \end{array}$ *(S. 715)*. *B.* Aus Chlor-oximino-acetamid (Bd. II, S. 241) beim Lösen in heißem Wasser (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 221) oder bei der Einw. von Soda-Lösung unter starker Kühlung (ST., JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 464). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Wasser Fulminursäure (Ergw. Bd. II, S. 258), Harnstoff, γ-Fulminursäure (S. 263) und 4.5-Endoimino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3)-amid (S. 659) (ULPIANI, *G.* **42** I, 377).

**Furoxandicarbonsäure-dinitril, Dicyanfuroxan** $C_4O_2N_4 = \begin{array}{c} NC\cdot C\text{——}C\cdot CN \\ N\cdot O\cdot N:O \end{array}$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat in der Wärme (ULPIANI, *G.* **42** I, 249; vgl. a. STEINER, *B.* **9**, 782). — Krystalle (aus Äther). F: 40° (U.; ST.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser (U.; vgl. ST.). Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Dämpfe, die die Schleimhaut stark reizen und betäubend wirken (U.).

# C. Oxy-carbonsäuren.

## Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

**5-Oxy-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)** $C_3H_2O_4N_2$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C—N \\ HO\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**5-Äthoxy-1.2.3-oxdiazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_7H_{10}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C—N \\ C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot O\cdot N \end{matrix}$. Ist im Ergw. Bd. III/IV, S. 268 nach der Formel $N{:}N{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ eingeordnet.

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

**4-[4-Oxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-[4-Oxy-phenyl]-furazan-carbonsäure-(3)** $C_9H_6O_4N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C—C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$.

**4-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-[4-Methoxy-phenyl]-furazan-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_8O_4N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C—C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxo-4-methyloximino-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin (S. 364) mit überschüssiger Natronlauge und nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure (HANTZSCH, HEILBRON, *B.* **43**, 77). — Krystalle (aus Wasser). F: 99—100°.

# D. Oxo-carbonsäuren.

## Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

**4-Oxo-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3), 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)** bezw. **4-Oxy-1.2.5-oxdiazol-carbonsäure-(3), 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)** $C_3H_2O_4N_2$ = $\begin{matrix} OC—C\cdot CO_2H \\ HN\cdot O\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C—C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$ *(S. 718).* Die von NEF, *A.* **280**, 325 als Kaliumsalz der 4-Oxo-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3) beschriebene Verbindung ist nach ULPIANI, *G.* **42** I, 509 das Kaliumsalz der Oximinomalon-monohydroxamsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 270). — *B.* Das Bariumsalz entsteht aus Isofulminursäure (S. 619) (U.) oder 1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-amidin (S. 619) (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 204, 211; U., *G.* **42** I, 510, 513) beim Kochen mit Barytwasser. — Krystalle (aus Alkohol oder Äther + Benzol). F: 175° (Zers.) (W., B.; U.). Sehr leicht löslich in Wasser (W., B.).

**1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester** bezw. **4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_5H_6O_4N_2 = C_2HO_2N_2(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine alkoh. Lösung der Säure (s. o.) (ULPIANI, *G.* **42** I, 513). — Krystalle mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). F: 45°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Einleiten von Ammoniak in die gekühlte alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes erhält man das Ammoniumsalz der Isofulminursäure (S. 619). 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-äthylester oder sein Ammoniumsalz gibt mit Kupferacetat, Silbernitrat, Mercuronitrat, und Bleiacetat Niederschläge und mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung. — $NH_4C_5H_5O_4N_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid** bezw. **4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-amid, Isofulminursäure** $C_3H_3O_3N_3 = C_2HO_2N_2(CO\cdot NH_2)$ *(S. 718)*. *B.* Zur Bildung der Isofulminursäure beim Behandeln von Formylchloridoxim (Ergw. Bd. II, S. 38) mit wäßr. Ammoniak vgl. auch WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 196, 209. Bei mehrmonatigem Aufbewahren der syn-Form der Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 270) im offenen oder geschlossenen Gefäß (ULPIANI, *G.* **46** I, 23, 24) sowie aus der Dinatriumverbindung der amphi-Form der Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure bei mehrtägigem Stehenlassen der wäßr. Lösung (U., *G.* **46** I, 44). Aus Metafulminursäure (S. 314) beim Aufbewahren im offenen oder geschlossenen Gefäß (U., *G.* **46** I, 23, 24; W., B., *A.* **392**, 211) sowie bei kurzem Erwärmen mit wäßr. Ammoniak oder mit 1 Mol Soda-Lösung auf dem Wasserbad und anschließendem Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Reaktions-Lösung (W., B.). Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung des Ammoniumsalzes des 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-äthylesters unter starker Kühlung (U., *G.* **42** I, 515). — Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 205—206° (U., *G.* **42** I, 516), 202° (Zers.) (W., B.). Löslich in Alkohol, Aceton und Äther (W., B.). Ziemlich starke Säure, die Carbonate zersetzt (W., B.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3) (U., *G.* **42** I, 513; W., B.). — $NH_4C_3H_2O_3N_3$ (U., *G.* **42** I, 515; W., B.). Nadeln (aus Wasser). F: 200—202° (U.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem verdünntem Alkohol (U.).

$\beta$-Fulminursäure $C_3H_3O_3N_3$, s. S. 658.

**1.2.5-Oxdiazolon-(4)-carbonsäure-(3)-amidin** bezw. **4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3)-amidin** $C_3H_4O_2N_4$ = OC——C·C(:NH)·NH$_2$ / HN·O·N bezw. HO·C——C·C(:NH)·NH$_2$ / N·O·N *(S. 718)*. *B.* {Neben anderen Produkten .... *J. pr.* [2] **30**, 48}; vgl. WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 202. — Löst sich in Natronlauge und in Mineralsäuren (W., B.). — Wird durch salpetrige Säure nicht verändert (W., B.). Beim Kochen mit Barytwasser erhält man das Bariumsalz der 4-Oxy-furazan-carbonsäure-(3) (ULPIANI, *G.* **42** I, 510; W., B.). Bei mehrstündiger Einw. von Ammoniak erhält man Isofulminursäure (W., B., *A.* **392**, 210).

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

**Lacton der 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)** („Methyl-pyrazoiso-cumarazon-carbonsäure") $C_{12}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 532) (MICHAELIS, *A.* **373**, 174). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 224° (Zers.). Löslich in Essigester, sehr schwer löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Alkalien, fällt aber auf Zusatz von Säure nicht wieder aus. — Gibt beim Erhitzen das Lacton der 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 592).

[Formel: N, N=C·CH$_3$, OC, C=C·CO$_2$H, O]

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

**4'-Oxo-[pyrano-2'.3':2.3-chinoxalin]-carbonsäure-(6'), [Chinoxalino-2'.3':2.3-pyron-(4)]-carbonsäure-(6)** $C_{12}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem o-Phenylendiamin auf 6.6-Dibrom-komensäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 511) in Wasser bei Zimmertemperatur (PERATONER, ANGELO, *G.* **41** II, 682). — Niederschlag (aus kalter verdünnter Kalilauge beim Fällen mit verd. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 200°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech teilweise unzersetzt. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten ist rotgelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure rot.

[Formel: N, CO, CH, N, O, C·CO$_2$H]

**Phenylhydrazon** $C_{18}H_{12}O_3N_4 = C_6H_4\langle$ N=C·C(:N·NH·C$_6$H$_5$)·CH / N=C——O——C·CO$_2$H. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol (PERATONER, ANGELO, *G.* **41** II, 684). — Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 170°. Etwas löslich in kaltem Eisessig, sonst sehr schwer löslich. Löst sich in verd. Alkalicarbonat-Lösung. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin ab.

# V. Sulfonsäuren.

**[Naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-disulfonsäure-(5'.7'), [Naphtho-1'.2':3.4-furazan]-disulfonsäure-(5'.7')** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$, Formel I.

**[Naphtho-1'.2':3.4-(1.2.5-selenodiazol)]-disulfonsäure-(5'.7')** $C_{10}H_6O_6N_2S_2Se$, s. Formel II. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Behandeln von salzsaurer 5.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Natriumhydroselenit-Lösung und nachfolgenden Versetzen mit Bariumchlorid (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* 1913 II, 192; *Frdl.* 11, 1126). — Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_4O_6N_2S_2Se$. Blaßgelbe, wasserhaltige Nadeln oder Spieße (aus Wasser).

I. [Strukturformel: Naphthalinring mit $HO_3S$ (2×), anelliert mit =N>O / =N]

II. [Strukturformel: Naphthalinring mit $HO_3S$ (2×), anelliert mit =N>Se / =N]

# VI. Amine.

## A. Diamine.

**Diamin** $C_{28}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Verbindung** $C_{32}H_{30}ON_4$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen des Lactons der 2-[5-Oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure (S. 596) mit 2 Mol Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 140° bis 150° (MICHAELIS, *A.* 373, 200). — Blättchen (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther. Die Lösung in Salzsäure ist gelb.

[Formel: $(R_2N\cdot C_6H_4)_2C$ — O — C=CH — C·$C_6H_5$=N—N, an Benzolring]

## B. Oxo-amine.

### Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

**2-[4-Amino-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5)** $C_8H_7O_2N_3$ = HN——N / OC·O·C·$C_6H_4\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Oxyform. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* 46, 4076. — *B.* Bei der Reduktion von 2-[4-Nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) (S. 591) mit Zinkstaub und Ameisensäure in der Wärme (DIELS, OKADA, *B.* 46, 1873). — Blättchen (aus Wasser). F: 144° (D., O.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Chloroform (D., O.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Bildung von Hydrazin und Anilin (D., O.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 100° 1-[4-Amino-benzoyl]-carbohydrazid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 570) (D., O.). — $2C_8H_7O_2N_3 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 238° (D., O.). — Weitere Salze: D., O.

## b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2N_2$.

**Lacton der 3 (oder 2) - [3.6 - Diamino - 9 - oxy - 9.10-dihydro-acridyl-(9)]-pyridin-carbonsäure-(2 oder 3), [m-Phenylendiamin]-chinolinein** $C_{19}H_{14}O_2N_4$, Formel I oder II,

I. II.

bezw. desmotrope chinoide Formen. *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure mit salzsaurem m-Phenylendiamin auf 210—220° (GHOSH, *Soc.* **115**, 1104). — Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 232—235° (Zers.). Die Lösung in Alkohol fluoresciert.

# C. Oxy-oxo-amine.

**Lacton der 3 (oder 2) - [3.6 - Diamino - 2.7.9 - trioxy - 9.10 - dihydro - acridyl - (9)] - pyridin - carbonsäure - (2 oder 3), [2.4 - Diamino - phenol] - chinolinein** $C_{19}H_{14}O_4N_4$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope chinoide Formen. *B.* Bei kurzem Erhitzen von salzsaurem 2.4-Diamino-phenol mit Chinolinsäure auf 180° (GHOSH, *Soc.* **115**, 1105). — Rotbrauner Niederschlag (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 290°. Die Lösung in Alkohol fluoresciert.

III. IV.

# D. Amino-sulfonsäuren.

**4'- Amino - 3'- methyl - [benzo - 1'.2' : 3.4 - (1.2.5 - selenodiazol)] - sulfonsäure-(6')** $C_7H_7O_3N_3SSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt 1 Mol Natriumhydroselenit auf eine Lösung von 1 Mol 2.3.6-Triamino-toluol-sulfonsäure-(4) in 1 Mol sehr verd. Natronlauge einwirken und versetzt anschließend mit 0,1n-Salzsäure (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126). — Schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $NaC_7H_6O_3N_3SSe$. Rotgelbe, wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 4 g.

# 23. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 O, 2 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n}O_2N_2$.

**Glyoxaldiisoxim** $C_2H_4O_2N_2$ = HN<O>CH·HC<O>NH.

**N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim, N.N'-Diphenyl-glyoxim** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $[C_6H_5·N<O>CH-]_2$ *(S. 736)* s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 177.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1. **3.4-Benzo-1.2.5-oxdiazol-2.5-oxyd, Benzfurazan-1.3-oxyd, Benzfuroxan**, Benzisooxdiazoloxyd, „o-Dinitrosobenzol" $C_6H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(Hptw. Bd. VII, S. 601)*. Zur Konstitution vgl. Green, Rowe, *Soc.* **103**, 897; **111**, 612; Forster, Barker, *Soc.* **103**, 1918; Hammick, Edwardes, Steiner, *Soc.* **1931**, 3308. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-1-azido-benzol auf dem Wasserbad (Noelting, Kohn, *Ch. Z.* **18**. 1095; Zincke, Schwarz, *A.* **307**, 36). Aus o-Chinon-dioxim durch Einw. von verd. Salpetersäure oder von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (Z., Sch.). Durch Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung auf 2-Nitro-anilin in kaltem Alkohol oder in heißem Wasser (Green, Rowe, *Soc.* **101**, 2455). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), fast farblose Blätter (aus Benzin). Riecht eigentümlich stechend. F: 72° (Z., Sch.; G., R., *Soc.* **101**, 2455), 70° bis 71° (N., K.). Flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (N., K.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform (Z., Sch.), Äther und Benzol, schwer in Wasser (N., K.). — Gibt bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure (N., K.), mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (Z., Sch.) oder mit Hydrazinhydrat in Alkohol (Forster, Barker, *Soc.* **103**, 1922) o-Phenylendiamin. Gibt bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge o-Chinon-dioxim (Z., Sch.; G., R., *Soc.* **101**, 2455). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen 4-Nitro-benzfuroxan oder 4.6-Dinitro-benzfuroxan (Drost, *A.* **307**, 49; G., R., *Soc.* **103**, 2028). Gibt mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung 2.3-Diamino-phenazin und o-Chinon-dioxim (Z., Sch.).

**5-Chlor-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Chlor-benzfuroxan** $C_6H_3O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung auf 4-Chlor-2-nitro-anilin oder auf 5-Chlor-2-nitro-anilin in Alkohol (Green, Rowe, *Soc.* **103**, 899). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit alkal. Hydroxylamin-Lösung in Alkohol 4-Chlor-benzochinon-(1.2)-dioxim.

**5-Brom-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Brom-benzfuroxan** $C_6H_3O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-2-nitro-1-azido-benzol oder von 5-Brom-2-nitro-1-azido-benzol auf 80° bis 110° (Forster, Barker, *Soc.* **103**, 1920, 1921). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 69°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung 5-Brom-benzfurazan (S. 573).

**4-Nitro-benzfurazan-1.3-oxyd, 4-Nitro-benzfuroxan,** „2.3-Dinitroso-1-nitro-benzol" $C_6H_3O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (*Hptw. Bd. VII, S. 608*). *B.* Aus Benzfuroxan und 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure in der Kälte (DROST, *A.* **307**, 54; GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2028). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 143° (D.; G., R.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzin (D.). Reagiert sauer (G., R.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Natriumsulfid eine blaue Färbung, die bald über Violett in Braun übergeht (G., R.).

**5-Nitro-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Nitro-benzfuroxan** $C_6H_3O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. „3.4-Dinitroso-1-nitro-benzol", *Hptw. Bd. VII, S. 608.*

**4.6-Dinitro-benzfurazan-1.3-oxyd, 4.6-Dinitro-benzfuroxan,** „4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" $C_6H_2O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (*Hptw. Bd. VII, S. 608*). *B.* Aus Benzfuroxan und 2,2 Mol Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure bei kurzem Erwärmen bis auf 40° (DROST, *A.* **307**, 55; GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2029). Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat auf Pikrylchlorid in heißer alkoh. Lösung (NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 55; WILL, *B.* **47**, 716; vgl. a. BORSCHE, *B.* **56** [1923], 1941 Anm.). Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-1-azido-benzol mit Benzol oder p-Xylol (SCHRADER, *B.* **50**, 778). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172° (DR.; G., R.; W.; SCH.; N., Priv.-Mitt.). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Tafeln (DR.). Schwer löslich in Alkohol und Benzin (DR.). — Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht entgegen den Angaben von NIETZKI, DIETSCHY (*B.* **34**, 56) kein 1.2.3.5-Tetranitro-benzol (WILL, *B.* **47**, 716; BORSCHE, *B.* **56**, 1939). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (DR.). Zersetzt sich in alkal. Lösung unter Bildung von Nitriten und Ammoniak (G., R.). Gibt mit 1 Mol Anilin in warmem Alkohol die Verbindung $C_{12}H_9O_6N_5$ (*Hptw. Bd. VII, S. 609*), mit 2 Mol Anilin in Benzol ein Additionsprodukt dieser Verbindung mit Anilin (DR.).

Zur Zusammensetzung der Salze vgl. JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 89. — $NH_4C_6HO_6N_4$. Rotbraunes Krystallpulver (DROST, *A.* **307**, 57). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser. — Natriumsalz. Rote Krystalle. Verpufft beim Erhitzen (D., *A.* **307**, 57). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $KC_6HO_6N_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Goldglänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen heftig (D., *A.* **307**, 56). Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol. — Silbersalz. Rotes, krystallinisches Pulver. Explodiert beim Erhitzen (D., *A.* **307**, 57). — Verbindung mit Naphthalin $C_6H_2O_6N_4 + C_{10}H_8$. *B.* Aus den Komponenten in Äther + Benzol (D., *A.* **307**, 58). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.). Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit Natronlauge in die Komponenten.

**5.6-Dinitro-benzfurazan-1.3-oxyd, 5.6-Dinitro-benzfuroxan** $C_6H_2O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. „4.5-Dinitroso-1.2-dinitro-benzol", *Hptw. Bd. VII, S. 609.*

**2. 4'-Methyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyd, 5-Methyl-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Methyl-benzfuroxan,** „3.4-Dinitroso-toluol" $C_7H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*Hptw. Bd. VII, S. 655*). Zur Konstitution vgl. die bei Benzfuroxan (S. 622) zitierte Literatur. — *B.* Aus 3-Nitro-4-azido-toluol (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 42; FORSTER, BARKER, *Soc.* **103**, 1922; vgl. NOELTING, KOHN, *Ch. Z.* **18**, 1095) oder aus 4-Nitro-3-azido-toluol (F., B.) beim Erhitzen bis auf 110°. Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf 3-Nitro-4-amino-toluol (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2456) oder auf 4-Nitro-3-amino-toluol (G., R., *Soc.* **103**, 899) in alkoh. Kalilauge. — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 96° (F., B.), 96—97° (Z., SCH.), 97° (G., R.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Z., SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit alkal. Hydroxylamin-Lösung 4-Methyl-benzochinon-(1.2)-dioxim (Z., SCH.; G., R., *Soc.* **101**, 2456), bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3.4-Diamino-toluol (F., B.).

**3. 3'.6'-Dimethyl-[benzo-1'.2':3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyd, 4.7-Dimethyl-benzfurazan-1.3-oxyd, 4.7-Dimethyl-benzfuroxan** $C_8H_8O_2N_2$, Formel I.

**5-Nitro-4.7-dimethyl-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Nitro-4.7-dimethyl-benzfuroxan,** „5.6-Dinitroso-2-nitro-p-xylol" $C_8H_7O_4N_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. die

bei Benzfuroxan (S. 622) zitierte Literatur. — *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-azido-1.4-dimethyl-benzol auf 105—130° (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 374). — Gelbliche Krystalle (aus Benzin). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt bei Einw. von Natriumsulfid in verd. Alkohol 5-Nitro-2.3-diamino-p-xylol. Wird durch Alkalien zersetzt.

### 4. Stammkerne $C_9H_{10}O_2N_2$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6.7-Methylendioxy-chinazolin mit Natriumamalgam und Wasser (WILKENDORF, *B.* **52**, 609). — Blättchen (aus Ligroin). Erweicht bei 96°, schmilzt bei 101°. Leicht löslich in Aceton; in Benzol, wasserfreiem Essigester, Wasser, Äther, Alkohol und Petroläther zunehmend schwerer löslich. — Pikrat $C_9H_{10}O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Rötlichbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 172—173° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***4.5-Dimethyl-2-α-furyl-imidazolenin-1.5-oxyd*** $C_9H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C{=}N$, $CH_3\cdot C{-}O{-}N$ $>CH\cdot C\cdot O\cdot CH$, $HC{-}CH$ s. S. 574.

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

### Stammkerne $C_9H_8O_2N_2$.

1. ***6.7-Methylendioxy-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_9H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 6-Amino-3.4-methylendioxy-benzylamin mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat auf dem Wasserbad (WILKENDORF, *B.* **52**, 607). — Nadeln (aus Wasser, Aceton oder Essigester). Schmeckt bitter. F: 153°. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 6.7-Methylendioxy-chinazolin. — $C_9H_8O_2N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 267° bis 268° (Zers.). — $2C_9H_8O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Zersetzt sich von 235° an unter Dunkelfärbung. Sehr schwer löslich. — Pikrat $C_9H_8O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. F: 234° (unter Braunfärbung). Sehr schwer löslich.

2. ***5.6-Methylendioxy-2-methyl-benzimidazol*** $C_9H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [5-Nitro-4-acetamino-brenzcatechin]-methylenäther (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 764) beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Zinn in Eisessig (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 916). — Benzolhaltige Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Wasser). F: 226—227°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht in Methanol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Methanol). Verkohlt bei 230—250°.

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

**6.7-Methylendioxy-chinazolin** $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 6.7-Methylendioxy-3.4-dihydrochinazolin mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge (WILKENDORF, *B.* **52**, 609). — Krystalle. F: 172—173°. Unter vermindertem Druck destillierbar. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser 6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin. — $2C_9H_6O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Zersetzt sich bei 270—275°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_9H_6O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 216°.

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

**[Naphtho-1′.2′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)]-2.5-oxyd, [Naphtho-1′.2′:3.4-furazan]-2.5-oxyd,** Naphthofuroxan, „1.2-Dinitroso-naphthalin", „β-Naphthochinondioximperoxyd" $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*Hptw. Bd. VII, S. 719*). Zur Konstitution vgl. die bei Benzfuroxan (S. 622) zitierte Literatur. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-1-azido-naphthalin auf 150° (NOELTING, KOHN, *Ch. Z.* **18**, 1095; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1947). Aus 1-Nitro-2-azido-naphthalin beim

Erhitzen (N., KOHN) oder beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1951). Bei der Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf Naphthochinon-(1.2)-dioxim (KOREFF, *B.* **19**, 182; ILJINSKI, *B.* **19**, 349, 350; PONZIO, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 105). Aus 2-Nitro-naphthylamin-(1) oder aus 1-Nitro-naphthylamin-(2) durch Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* **111**, 616). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht eigentümlich stechend (G., R.). F: 126° (KOR.), 127° (I.; G., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (I.). Löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (KOR.; I.), schwer löslich in Äther (I.). Unlöslich in Wasser sowie in Alkalien und verd. Säuren (KOR.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure [Naphtho-1'.2':3.4-furazan] (S. 575) und Naphthylendiamin-(1.2) (PONZIO, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 315), bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in Alkohol [Naphtho-1'.2':3.4-furazan] (FORSTER, BARKER, *Soc.* **103**, 1922), bei der Reduktion mit alkal. Hydroxylamin-Lösung Naphthochinon-(1.2)-dioxim (G., R., *Soc.* **111**, 617). Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Dinitroderivat (s. u.) (PONZIO, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 316; G., R., *Soc.* **113**, 71). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (I.).

**4'.5'(?)-Dinitro-[naphtho-1'.2':3.4-furazan]-2.5-oxyd**, Dinitronaphthofuroxan, 3.4-Dinitroso-1.8(?)-dinitro-naphthalin $C_{10}H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (*Hptw. Bd. VII, S. 724*). *B.* Beim Erwärmen von Naphthofuroxan mit Salpeterschwefelsäure bis auf 50° (PONZIO, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 316; GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 71). — Nadeln (aus Eisessig). F: 212° (P.), 215° (G., R.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (P.). — Löst sich in Natronlauge bei gelindem Erwärmen unter Bildung eines roten, explosiven Natriumsalzes; zersetzt sich beim Kochen mit Soda-Lösung oder Natronlauge (G., R.). Liefert bei langem Kochen mit Chromsäure in Eisessig geringe Mengen 3-Nitro-phthalsäure (G., R.). Gibt beim Erwärmen mit Anilin eine bei 166° (Zers.) schmelzende Substanz (rötlichbraune Nadeln), die sich in Alkalien mit roter Farbe löst (G., R.).

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

### 1. Di-benzoxazolin-spiran-(2.2') $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{NH}{\underset{O}{}}>C<\overset{NH}{\underset{O}{}}>C_6H_4$.

**3.3'-Dimethyl-[di-benzthiazolin-spiran-(2.2')]** („Isomethylbenzthiazol") $C_{15}H_{14}N_2S_2 = C_6H_4<\overset{N(CH_3)}{\underset{S}{}}>C<\overset{N(CH_3)}{\underset{S}{}}>C_6H_4$ (*S. 743*). *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazol-thion (S. 272) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) bei 0—10° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak (RASSOW, DOEHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 205). — F: 202°. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder bei langem Kochen mit Barytwasser 2.2'-Bis-methylamino-diphenyldisulfid (R., D., R., *J. pr.* [2] **93**, 213).

### 2. Di-benzoxazolinyl-(2.2') $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{NH}{\underset{O}{}}>CH\cdot HC<\overset{NH}{\underset{O}{}}>C_6H_4$.

**Di-benzthiazolinyl-(2.2')** $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4<\overset{NH}{\underset{S}{}}>CH\cdot HC<\overset{NH}{\underset{S}{}}>C_6H_4$. Die von CLAASZ (*B.* **49**, 1147) so formulierte Verbindung ist vermutlich Dibenzthiazolyl-(2.2') (S. 626) gewesen (vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078; **48** [1926], 250).

**2.2'-Dibrom-dibenzthiazolinyl-(2.2')-1.1'-bis-dioxyd** („α.α'-Dibrom-sulfuryl-indigo") $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2S_2 = C_6H_4<\overset{NH}{\underset{SO_2}{}}>CBr\cdot BrC<\overset{NH}{\underset{SO_2}{}}>C_6H_4$. *B.* Aus 2-Brom-benzthiazolin-1-dioxyd (S. 210) durch Einw. von Chromsäure in siedendem Eisessig (CLAASZ, *B.* **49**, 1882). — Ockerfarbenes Pulver. Erweicht von 120° an, schmilzt bei 142—143° unter Rotfärbung.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

### 1. Di-benzoxazolinyliden-(2.2') $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

**Di-benzthiazolinyliden-(2.2')-1.1'-dioxyd** („Thionylindigo") $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2 = C_6H_4<\overset{NH}{\underset{SO}{}}>C:C<\overset{NH}{\underset{SO}{}}>C_6H_4$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus der Verbindung $C_7H_6NS\cdot I$ (s. im Artikel Benzthiazolin, S. 210) beim Erwärmen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in

Eisessig (CLAASZ, *B.* **45**, 1032). — Dunkelblaues Pulver. Wird in alkal. Suspension durch $Na_2S_2O_4$ oder Glucose zu einer braunen Leukoverbindung reduziert, die bei Einw. von verd. Wasserstoffperoxyd wieder zu Thionylindigo oxydiert wird. Färbt die Faser nur ganz schwach an. — $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2 + HI$. Dunkelgefärbtes Pulver.

**Di-benzthiazolinyliden-(2.2')-1.1'-bis-dioxyd** („Sulfurylindigo", „Disulfurylindigo") $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{SO_2}{>}C{:}C{<}{}^{NH}_{SO_2}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Benzthiazolin-1-dioxyd beim Einleiten von Salpetrigsäure-Gas in eine Lösung in Benzol oder bei Einw. von Chromsäure in siedendem Eisessig (CLAASZ, *B.* **49**, 1881, 1882). — Braunes, mikrokrystallinisches Pulver. F: 106—110° (geringe Zers.) (CL.). Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, unlöslich in Wasser sowie in Alkalien (CL.). Absorptionsspektrum in Eisessig und in konz. Schwefelsäure: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *B.* **50**, 904. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ nicht verändert; hat keine Affinität zu pflanzlichen oder tierischen Fasern (CL.).

**2. 4.5-Benzaldioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolin** $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot HC{<}{}^{O\cdot C(CH_3)-N}_{O\cdot C(CH_3)\cdot NH}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolin (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 148) mit Benzaldehyd und 1n-Natronlauge (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1714). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 175°. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit Mineralsäuren krystallinische Salze.

## H. Stammkerne $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

**1. Di-benzoxazolyl-(2.2')** $C_{14}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

**Di-benzthiazolyl-(2.2')** $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C\cdot C{<}{}^{N}_{S}{>}C_6H_4$ *(S. 744)*. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 2-Amino-thiophenol mit der Natriumdisulfit-Verbindung des Glyoxals und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **49**, 1147; vgl. BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47** [1925], 3078; **48** [1926], 250; **54** [1932], 3395; vgl. a. LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **53** [1931], 2654).

**2. 6.6'-Dimethyl-dibenzoxazolyl-(2.2')** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

**6.6'-Dimethyl-dibenzthiazolyl-(2.2')** $C_{16}H_{12}N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}C\cdot C{<}{}^{N}_{S}{>}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (S. 275) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 236). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.6-Dimethyl-benzthiazoliumchlorid (S. 215) auf 240° im Wasserstoffstrom (R., R., *J. pr.* [2] **93**, 238). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 270°. Unlöslich in Alkohol und Äther. Schwer löslich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure mit gelbgrüner Farbe, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Oxalsäure und andere Produkte.

**3. 3'-Methyl-2.4-diphenyl-[isoxazolo-4'.5':5.6-(Δ⁵-dihydro-1.3-oxazin)]** $C_{18}H_{16}O_2N_2$, Formel I.

**3-β-Naphthyl-3'-methyl-2.4-diphenyl-[isoxazolo-4'.5':5.6-(Δ⁵-dihydro-1.3-oxazin)]** $C_{28}H_{22}O_2N_2$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd und β-Naphthylamin auf

I. $CH_3\cdot C$—$C$—$CH(C_6H_5)$—$NH$; $N\cdot O\cdot C$—$O$—$CH\cdot C_6H_5$

II. $CH_3\cdot C$—$C$—$CH(C_6H_5)$—$N\cdot C_{10}H_7$; $N\cdot O\cdot C$—$O$—$CH\cdot C_6H_5$

3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) in siedendem Alkohol (BETTI, *G.* **45** II, 80). — Nadeln (aus Alkohol). F: 257° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol oder Benzol,

## J. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

### 1. Stammkerne $C_{14}H_6O_2N_2$.

1. ***Dianhydro-[9.10-dioxy-1.4-dioximino-1.4-dihydro-anthracen]*** („Isobisanthranil") $C_{14}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure, Umsetzen des entstandenen Anthrachinon-bis-diazonium-sulfats-(1.4) mit Natriumazid in Wasser und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemisches (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1637). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.

2. ***Dianhydro-[1.4-dioxy-anthrachinon-dioxim]*** $C_{14}H_6O_2N_2$, Formel I.

**Dianhydro-[1.4-dimercapto-anthrachinon-dioxim]** („Anthrachino-1.4-dithiazol") $C_{14}H_{16}N_2S_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dirhodan-anthrachinon mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 160° (GATTERMANN, *A.* **393**, 193). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Sublimierbar.

3. ***Dianhydro-[9.10-dioxy-1.5-dioximino-1.5-dihydro-anthracen]*** („Bisanthranil") $C_{14}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure, Umsetzen des entstandenen Anthrachinon-bis-diazonium-sulfats-(1.5) mit Natriumazid in Wasser und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemisches (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1636). — Stahlblaue Nadeln (aus Xylol). Gibt beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

4. ***Dianhydro-[1.5-dioxy-anthrachinon-dioxim]*** („Anthradiisoxazol") $C_{14}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthrachinon mit Hydroxylaminhydrochlorid und absol. Alkohol im Rohr auf 175—185° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3258). — Nadeln (aus Eisessig oder Chlorbenzol). F: 304°.

**Dianhydro-[1.5-dimercapto-anthrachinon-dioxim]**, („1.5-Anthradithiazol", „Anthrachino-1.5-dithiazol") $C_{14}H_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 745)*. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dirhodan-anthrachinon mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (GATTERMANN, *A.* **393**, 197). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 287°.

### 2. 5′.6′-Methylendioxy-[indeno-1′.2′:2.3-chinoxalin]

$C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Methylendioxy-1.2-dioxo-hydrinden (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 684) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2408). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. In der Kälte schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die konz. Lösung in Alkohol fluoresciert grün, die verd. Lösung in Benzol violett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe; die Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser orangefarbene Salze aus.

## K. Stammkerne $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

**2′.2″-Diphenyl-[bis-oxazolo-4′.5′:1.2;5″.4″:4.5-benzol]** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

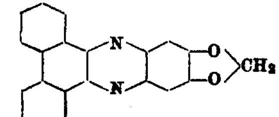
**2′.2″-Bis-[4-nitro-phenyl]-[bis-oxazolo-4′.5′:1.2;5″.4″:4.5-benzol]** $C_{20}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N}_{O}{>}C_6H_2{<}^{N}_{O}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus salzsaurem 4.6-Diamino-resorcin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (KYM, *B.* **44**, 2927). Bei 4-stdg. Erhitzen

von 4.6-Bis-[4-nitro-benzamino]-resorcin auf 260—270° (K., *B.* **44**, 2929). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig. Unlöslich in Säuren und in kalten Alkalilaugen; löst sich in heißer Natronlauge allmählich unter Zersetzung.

## L. Stammkerne $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

### 1. Stammkerne $C_{21}H_{12}O_2N_2$.

1. ***6.7-Methylendioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Methylendioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** („2.3-Methylendioxy-phenanthrophenazin") $C_{21}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 749*). *B.* Aus [4.5-Dinitro-brenzcatechin]-methylenäther (*Hptw. Bd. XIX, S. 21*) oder aus 6.6'-Dinitro-3.4;3'.4'-bis-methylendioxy-azobenzol (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 801) durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und konz. Salzsäure und Umsetzung des entstandenen [4.5-Diamino-brenzcatechin]-methylenäthers mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **107**, 1761). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol oder Eisessig). F: 305°.




2. ***5.6-Methylendioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 5.6-Methylendioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]***, („1.2-Methylendioxy-phenanthrophenazin") $C_{21}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [5-Brom-3.4-dinitro-brenzcatechin]-methylenäther durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig und Kondensation des Reaktionsprodukts mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 908, 927). — Bronzeglänzendes Krystallpulver (aus Toluol). F: 307—309°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosa.

**8-Chlor-5.6-methylendioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 8-Chlor-5.6-methylendioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]** („4-Chlor-1.2-methylendioxy-phenanthrophenazin") $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [5-Chlor-3.4-dinitro-brenzcatechin]-methylenäther durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Umsetzen der entstandenen Diaminoverbindung mit Phenanthrenchinon und Natriumdisulfit in essigsaurer Lösung (ORR, ROBINSON, WILLIAMS, *Soc.* **111**, 951). — Orangegelbe Nadeln (aus Xylol). F: 298—300° (Zers.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelb und fluorescieren grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

### 2. 6.7-Äthylendioxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Äthylendioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]

(„2.3-Äthylendioxy-phenanthrophenazin") $C_{22}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4.5-Dinitro-brenzcatechin]-äthylenäther durch Reduktion und Kondensation des entstandenen Diamins mit Phenanthrenchinon (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **111**, 935). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240°.

### 3. [3.4-Methylendioxy-phenyl]-di-indolizyl-methan, Piperonyliden-di-indolizin

$C_{24}H_{18}O_2N_2 = H_2C<{O \atop O}>C_6H_3\cdot CH(C_8H_6N)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Indolizin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) mit Piperonal auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, *B.* **45**, 744). — Hellgelbes Pulver (aus Pyridin + Alkohol). Schmilzt bei 145—150° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Löslich in Pyridin mit dunkelblauer Farbe.

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N$.

**5-Oxy-benzfurazan-1.3-oxyd, 5-Oxy-benzfuroxan** $C_6H_4O_2N_2$, Formel I.

**6-Chlor-5-methoxy-benzfurazan-1.3-oxyd, 6-Chlor-5-methoxy-benzfuroxan** $C_7H_5O_3N_2Cl$, Formel II. Zur Konstitution vgl. die bei Benzfuroxan (S. 622) zitierte Literatur. — *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf 2.4-Dinitro-anilin in methylalkoholischer Kalilauge bei 50° (GREEN, ROWE, *Soc.* 101, 2457). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 80,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung 5-Chlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-dioxim. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure entsteht ein o-Diamin.

**6-Chlor-5-äthoxy-benzfurazan-1.3-oxyd, 6-Chlor-5-äthoxy-benzfuroxan** $C_8H_7O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf 2.4-Dinitro-anilin in alkoh. Kalilauge bei 50° (GREEN, ROWE, *Soc.* 101, 2458). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung 5-Chlor-4-äthoxy-benzochinon-(1.2)-dioxim.

### 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[2-methyl-indolyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{19}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[2-methyl-indolyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1-[2-Methyl-indolyl-(3)]-hydrokotarnin, Anhydro-[kotarnin-(α-methyl-indol)]** $C_{21}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). Zur Konstitution vgl. FOULDS, ROBINSON, *Soc.* 105, 1970. — *B.* Aus Kotarnin und α-Methyl-indol in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* 103, 376). — Prismen (aus Methyläthylketon + Methanol). F: 182° (H., R.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (H., R.). — Wird erst beim Kochen mit verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten (H., R.).

## B. Tetraoxy-Verbindungen.

**5.6.5'.6'-Tetraoxy-di-[β.γ-benzisoxazolyl]-(7.7')** $C_{14}H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel.

**5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-di-[β.γ-benzisoxazolyl]-(7.7')** („Diacetyl-dimethoxy-dehydrodianthranil") $C_{20}H_{16}O_8N_2$ = $\left[O<{}^{CH}_{N}>C_6H(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)-\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2'-Dinitro-5.5'-dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 752) mit Zinn und Eisessig (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] 93, 7). — Blätter (aus Alkohol). F: 211°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

# III. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_2$.

**Di-[benzoxazolinyl-(2)]-keton** $C_{15}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

**{Di-[benzthiazolinyl-(2)]-keton}-1.1'-bis-dioxyd** („Disulfurylindoxylketon") $C_{15}H_{12}O_5N_2S_2 = \left[C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CH\right]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von Sulfurylindoxyl (S. 210) mit Äthyl-phenyl-carbamidsäurechlorid in Benzol im Rohr auf 120—130° (CLAASS, *B.* **49**, 1414). — Nadeln (aus Eisessig). F: 247°. Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig und siedendem Pyridin, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

**4-Oxo-2-[3.4-methylendioxy-styryl]-3.4-(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[3.4-Methylendioxy-styryl]-chinazolon-(4)** bezw. **4-Oxy-2-[3.4-methylendioxy-styryl]-chinazolin** $C_{17}H_{12}O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus 2-Methyl-chinazolon-(4) und Piperonal bei 180° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 305° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol.

### 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

**5'.6'-Methylendioxy-3'-oxo-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin], 2.3-[4.5-Methylendioxy-benzoylen]-chinoxalin** $C_{16}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Methylendioxy-trioxohydrinden-hydrat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 703) und o-Phenylendiamin in warmer verdünnter Essigsäure (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 785). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 290°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

## B. Dioxo-Verbindungen.

### 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_4N_2$.

**Dioxo-Verbindung** $C_6H_{10}O_4N_2 = OC<^{O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH}_{O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH}>CO$. Die Verbindung, der FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1662 diese Zusammensetzung und Konstitution zugeschrieben haben, ist als Oxazolidon-(2) $C_3H_5O_2N$ (S. 259) erkannt.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

**α.α-Bis-[5-oxo-3-methyl-isoxazolinyl-(4)]-äthan, 4.4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)]** $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C$—$CH\cdot CH(CH_3)\cdot HC$—$C\cdot CH_3$; $N\cdot O\cdot CO$ $OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 754*). *B.* Beim Kochen von 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (SKRAUP, *A.* **419**, 50). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Benzol; unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in verd. Alkalilaugen, Soda-Lösung und überschüssiger Natriumacetat-Lösung. Reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung schwach sauer gegen Methylrot.

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

**Dianhydro-[4.6-dioximino-2.2-dimethyl-hexahydroisophthalsäure]** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $O<\begin{matrix}CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\\ N{=}C{-}CH_2{-}C{=}N\end{matrix}>O$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man läßt 2 Mol Natrium-acetessigester auf 1 Mol Isopropyliden-malonsäurediäthylester in Alkohol oder Äther einwirken und setzt das Reaktionsprodukt mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung um (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 250). — Schwach orangefarbene Krystalle (aus Natronlauge mit Salzsäure gefällt). F: 195° (Zers.). — Gibt mit Ferrichlorid in Natronlauge eine dunkle Färbung. — **Natriumsalz.** Gelb.

## 4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

**2.5-Dioxo-4-[3.4-methylendioxy-benzyl]-imidazolidin, 5-Piperonyl-hydantoin** $C_{11}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH>CO$; $OC\cdot NH$

**1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[3.4-methylendioxy-benzyl]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-piperonyl-2-thio-hydantoin** $C_{17}H_{14}O_3N_2S$ = $H_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC$—$NH>CS$; $OC\cdot N(C_6H_5)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 3-Phenyl-5-piperonyliden-2-thiohydantoin mit Natriumamalgam (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1538). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Schwer löslich in Alkohol.

## 5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. **2.5-Dioxo-4-piperonyliden-imidazolidin, 5-Piperonyliden-hydantoin** $C_{11}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Hydantoin mit Piperonal und Natriumacetat in Eisessig (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 380). — Gelbe Prismen. F: 245°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und verd. Essigsäure.

$H_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH>CO$; $OC\cdot NH$

**5-Oxo-2-thion-4-piperonyliden-imidazolidin, 5-Piperonyliden-2-thio-hydantoin** $C_{11}H_8O_3N_2S$ = $H_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH>CS$; $OC\cdot NH$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzoyl-2-thiohydantoin mit Piperonal und Natriumacetat in Eisessig (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 213). — Zersetzt sich oberhalb 285°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

**1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-piperonyliden-imidazolidin, 3-Phenyl-5-piperonyliden-2-thio-hydantoin** $C_{17}H_{12}O_3N_2S$ = $H_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH:C$—$NH>CS$; $OC\cdot N(C_6H_5)$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und Piperonal (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 452). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 222—223°. — $KC_{17}H_{11}O_3N_2S$. Gelbe Nadeln.

2. **2.6-Dioxo-4-[3.4-methylendioxy-styryl]-hexahydropyrimidin, 4-[3.4-Methylendioxy-styryl]-hydrouracil** $C_{13}H_{12}O_4N_2$, s. obenstehende Formel. *B.* Aus β-Ureido-$\Delta^{\gamma.\delta}$-dihydropiperinsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 793) beim Erhitzen auf 215° (POSNER, ROHDE, *B.* 43, 2673). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol). F: 224°. Unlöslich in Alkalien.

$H_2C\langle O \rangle C_6H_3 \cdot CH{:}CH \cdot HC\langle {NH-CO \atop CH_2 \cdot CO} \rangle NH$

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

**6′.6″-Dioxo-2′.2″-dimethyl-[di-(1.3-oxazino)-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol], Dianhydro-[2.5-bis-acetamino-terephthalsäure]** („Diacetanthranil") $C_{12}H_8O_4N_2$, s. obenstehende Formel (*S. 755*). Vgl. hierzu auch BOGERT, D. R. P. 236848; *C.* 1911 II, 405.

## 7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.

1. **6.6′-Dioxo-4.5;4′.5′-dibenzo-di-[1.3-oxazinyl]-(2.2′), Dianhydro-[N.N′-oxalyl-di-anthranilsäure], „Oxalyldianthranil"** $C_{16}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N.N′-Oxalyl-di-anthranilsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* 32, 122; HELLER, *B.* 48, 1194). Aus Anthranilsäure und Oxalylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (H.). — Gelbliches Krystallpulver. F: ca. 345° (unkorr.; Zers.) (B., G.), 350° (H.). Sehr schwer löslich oder unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., G.; H.). — Wird langsam durch siedendes Wasser, schneller durch konz. Salzsäure zu Anthranilsäure und Oxalsäure hydrolysiert (B., G.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung entsteht N.N′-Oxalyl-di-anthranilsäure (H.). Beim Erwärmen mit 2 Mol Hydrazin auf 40—45° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (S. 638) (H.).

$\left[C_6H_4\langle {CO \cdot O \atop NH -} \rangle C(NH \cdot NH_2)-\right]_2$

2. **2.2′-Methylen-bis-[6-oxo-4.5-benzo-1.3-oxazin], Dianhydro-[N.N′-malonyl-di-anthranilsäure], „Malonyldianthranil"** $C_{17}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N.N′-Malonyl-di-anthranilsäure mit Acetanhydrid (HELLER, *B.* 48, 1192). — Gelbe Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 242° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, Soda-Lösung oder Natronlauge entsteht N.N′-Malonyl-di-anthranilsäure. Beim Schütteln mit Hydrazin in Alkohol entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (S. 638).

$\left[C_6H_4\langle {CO \cdot O \atop NH -} \rangle C(NH \cdot NH_2)-\right]_2 CH_2$

## 8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_4N_2$.

*ω.ω′*-**Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyliden-(4)]-m-xylol, Isophthalal-bis-phenylisoxazolon** $C_{26}H_{16}O_4N_2$ =

$C_6H_5 \cdot C \overline{\quad} C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C \overline{\quad} C \cdot C_6H_5$
$N \cdot O \cdot CO \qquad OC \cdot O \cdot N$

*B.* Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und Isophthalaldehyd in mit einigen Tropfen Salzsäure versetzter Essigsäure (A. MEYER, *C. r.* 155, 842; *A. ch.* [9] 1, 265). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

## 9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4N_2$.

**9.10-Dioxo-2′.2″-diphenyl-9.10.2′.3′.2″.3″-hexahydro-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthracen], 2′.2″-Diphenyl-[di-($\Delta^4$-oxazolino)-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]** $C_{28}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

**2′.2″-Diphenyl-[di-($\Delta^4$-thiazolino)-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]** $C_{28}H_{18}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot HC<^{NH}_{S}>C_6H_2(CO)_2C_6H_2<^{S}_{NH}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt ein Alkalisalz des 2.6-Diamino-1.5-dimercapto-anthrachinons mit Benzaldehyd und Pyridin auf 50—60° (BASF, D. R. P. 260905; *C.* **1913** II, 197; *Frdl.* **11**, 638). — Braun. — Liefert beim Erwärmen mit Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Benzaldehyd oder konz. Schwefelsäure 2′.2″-Diphenyl-[bis-thiazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon] (s. u.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die schnell in Gelb übergeht.

## 10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_4N_2$.

### Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_4N_2$.

1. ***9.10-Dioxo-2′.2″-diphenyl-9.10-dihydro-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;4″.5″:7.8-anthracen], 2′.2″-Diphenyl-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;4″.5″:7.8-anthrachinon]*** $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

**2′.2″-Diphenyl-[bis-thiazolo-5′.4′:1.2;4″.5″:7.8-anthrachinon]** $C_{28}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot C<^{S}_{N}>C_6H_2(CO)_2C_6H_2<^{S}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Diamino-anthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). — Citronengelber Küpenfarbstoff.

2. ***9.10-Dioxo-2′.2″-diphenyl-9.10-dihydro-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthracen], 2′.2″-Diphenyl-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]*** $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dichlor-2.6-bis-benzamino-anthrachinon beim Kochen mit Naphthalin, wasserfreier Soda und Kupferpulver (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 320° (BASF).

**3.7-Dibrom-2′.2″-diphenyl-[bis-oxazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]** $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3.5.7-Tetrabrom-2.6-diamino-anthrachinon beim Kochen mit Benzoylchlorid und Naphthalin (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 337). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

**2′.2″-Diphenyl-[bis-thiazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]** $C_{28}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot C<^{N}_{S}>C_6H_2(CO)_2C_6H_2<^{S}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit Benzalchlorid und Schwefel (BASF, D. R. P. 267523; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 636). Beim Kochen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel, mit Benzotrichlorid, Natriumsulfid und Naphthalin oder mit Benzotrichlorid und Naphthalin unter Einleiten von Schwefelwasserstoff (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). Beim Erhitzen von 2.6-Bis-benzalamino-anthrachinon mit Schwefel und Naphthalin auf 220—225° (AGFA, D. R. P. 232711; *C.* **1911** I, 1092; *Frdl.* **10**, 731). Beim Erhitzen von 1.5-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon mit Benzaldehyd und Natriumpolysulfid im Autoklaven auf 120—130° (BASF, D. R. P. 260905; *C.* **1913** II, 197; *Frdl.* **11**, 637). Beim Erhitzen von 2.6-Diamino-1.5-dimercapto-anthrachinon mit Benzaldehyd, Benzalchlorid, Benzotrichlorid oder Benzoylchlorid in Pyridin (BASF, D. R. P. 260905; *C.* **1913** II, 197; *Frdl.* **11**, 637).

Beim Erwärmen von 2′.2″-Diphenyl-[di-($\Delta^4$-thiazolino)-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon] (S. 633) mit konz. Schwefelsäure, Benzaldehyd, Nitrobenzol oder Dinitrobenzol (BASF, D. R. P. 260905). — Gelbe Blättchen (aus Dichlorbenzol oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (AGFA). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (AGFA), verd. Säuren und Alkalien (BASF, D. R. P. 260905). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber bis rötlichgelber Farbe (AGFA; BASF). — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe gelb (AGFA; BASF).

**2′.2″-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-[bis-thiazolo-5′.4′:1.2;5″.4″:5.6-anthrachinon]** $C_{28}H_{10}O_2N_2Cl_4S_2 = C_6H_3Cl_2\cdot C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_2(CO)_2C_6H_2{<}^{S}_{N}{>}C\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit 2.4-Dichlor-benzotrichlorid, Schwefel und Naphthalin (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635).

3. ***9.10-Dioxo-2′.2″-diphenyl-9.10-dihydro-[bis-oxazolo-4′.5′:1.2;5″.4″:3.4-anthracen], 2′.2″-Diphenyl-[bis-oxazolo-4′.5′:1.2;5″.4″:3.4-anthrachinon]*** $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dichlor-1.4-bis-benzamino-anthrachinon beim Kochen mit Naphthalin und wasserfreier Soda (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). — Schmilzt noch nicht bei 325° (BASF).

# C. Trioxo-Verbindungen.

**2.4.6-Trioxo-5-piperonyliden-hexahydropyrimidin, N.N′-Piperonylidenmalonyl-harnstoff, 5-Piperonyliden-barbitursäure** $C_{12}H_8O_5N_2$, s. obenstehende Formel.

**4.6-Dioxo-2-thion-5-piperonyliden-hexahydropyrimidin, N.N′-Piperonylidenmalonyl-thioharnstoff, 5-Piperonyliden-2-thio-barbitursäure** $C_{12}H_8O_4N_2S = H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C{<}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Piperonal und Thiobarbitursäure in 12%iger Salzsäure (DOX, PLAISANCE, *Am. Soc.* **38**, 2165). — Orangefarbener Niederschlag. Löslich in Alkalien.

# D. Tetraoxo-Verbindungen.

## 1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6N_2$.

**ω.ω′-Bis-[2.4-dioxo-oxazolidyliden-(5)]-m-xylol** $C_{14}H_8O_6N_2$ =
HN——CO OC——NH
OC·O·C:CH·$C_6H_4$·CH:C·O·CO

**ω.ω′-Bis-[4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-m-xylol, Isophthalal-di-rhodanin** $C_{14}H_8O_2N_2S_4$ =
HN——CO OC——NH
SC·S·C:CH·$C_6H_4$·CH:C·S·CS
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Isophthalaldehyd und Rhodanin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **38**, 133). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 260—265° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzoesäureäthylester, schwer in Aceton.

**ω.ω′-Bis-[3-phenyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-m-xylol, Isophthalal-bis-[N-phenyl-rhodanin]** $C_{26}H_{16}O_2N_2S_4$ =
$C_6H_5$·N——CO OC——N·$C_6H_5$
SC·S·C:CH·$C_6H_4$·CH:C·S·CS
*B.* Beim Kochen von 1 Mol Isophthalaldehyd mit 2 Mol N-Phenyl-rhodanin in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **38**, 132). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Benzoesäureäthylester). Schmilzt unscharf oberhalb 360°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

## 2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_6N_2$.

### Tetraoxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_6N_2$.

1. ***5'.5''-Dioxo-tetrahydro-[di-(1.4-oxazino)-3'.2':1.2; 3''.2'':5.6-anthrachinon]*** $C_{18}H_{10}O_6N_2$, Formel I.

**5'.5''-Dioxo-tetrahydro-[di-(1.4-thiazino)-3'.2':1.2; 3''.2'':5.6-anthrachinon], Dilactam der 1.5-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.6)** $C_{18}H_{10}O_4N_2S_2$, Formel II. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.6) bei kurzem Kochen

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

mit Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Braunrote Nadeln. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe orange.

2. ***5'.5''-Dioxo-tetrahydro-[di-(1.4-oxazino)-3'.2':1.2; 2''.3'':3.4-anthrachinon]*** $C_{18}H_{10}O_6N_2$, Formel III.

**5'.5''-Dioxo-tetrahydro-[di-(1.4-thiazino)-3'.2':1.2; 2''.3'':3.4-anthrachinon], Dilactam der 1.4-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.3)** $C_{18}H_{10}O_4N_2S_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.3) auf

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

120° (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Dunkle Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braunrot.

## 3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6N_2$.

**9.10-Bis-[2.4-dioxo-oxazolidyliden-(5)]-dihydrophenanthren** $C_{20}H_{10}O_6N_2$, Formel V.

**9.10-Bis-[3-äthyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-dihydrophenanthren** $C_{24}H_{18}O_2N_2S_4$, Formel VI. *B.* Aus N-Äthyl-rhodanin und Phenanthrenchinon in siedendem

V. [Strukturformel] VI. [Strukturformel] VII. [Strukturformel]

Eisessig (BUTSCHER, *M.* **32**, 16). — Rotbraun, krystallinisch. F: 216—218° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton mit tiefcarminroter Farbe, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

**9.10-Bis-[3-phenyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-dihydrophenanthren** $C_{32}H_{18}O_2N_2S_4$, Formel VII. *B.* Aus N-Phenyl-rhodanin und Phenanthrenchinon in siedendem Eisessig (BUTSCHER, *M.* **32**, 15). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Benzoesäureäthylester). F: 291—292°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

## 4. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-46}O_6N_2$ oder $C_nH_{2n-48}O_6N_2$.

**Tetraoxo-Verbindung** $C_{30}H_{14}O_6N_2$ oder $C_{30}H_{12}O_6N_2$.

**Bis-[anthrachinono-2'.1':4.5-thiazolinyliden-(2)], 6.7; 6'.7'-Diphthalyl-di-benzthiazolinyliden-(2.2')** $C_{30}H_{14}O_4N_2S_2$ (Formel I) oder **Bis-[anthrachinono-2'.1':4.5-thiazolyl-(2)], 6.7; 6'.7'-Diphthalyl-di-benzthiazolyl-(2.2')** $C_{30}H_{12}O_4N_2S_2$ (Formel II). *B.*

Man kocht 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon in Naphthalin mit Schwefel (BASF, D. R. P. 280882; *C.* 1915 I, 105; *Frdl.* 12, 461). Man erhitzt ein Alkalisalz des 2-Amino-1-mercapto-anthrachinons in Trichlorbenzol mit Oxalylchlorid auf 180—200° (BASF, D. R. P. 280883; *C.* 1915 I, 105; *Frdl.* 12, 462). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Sehr schwer löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe gelb.

# E. Hexaoxo-Verbindungen.

## 1. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-66}O_8N_2$.

**5'.6'; 5''.6''-Diphthalyl-[diphenoxazino-3'.4':2.3; 3''.4'':5.6-chinon] (?)** $C_{42}H_{18}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich nebenstehende Konstitution zukommt, entsteht beim Kochen von 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon, Natriumcarbonat und Kupfercarbonat in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 266945; *C.* 1913 II, 1907; *Frdl.* 11, 655). — Braunschwarzes Pulver. Unlöslich in Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

## 2. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-70}O_8N_2$.

**2'.2''-Di-[anthrachinonyl-(2)]-[bis-oxazolo-5'.4':1.2; 5''.4'':5.6-anthrachinon]** $C_{44}H_{18}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

**2'.2''-Di-[anthrachinonyl-(2)]-[bis-thiazolo-5'.4':1.2; 5''.4'':5.6-anthrachinon]** $C_{44}H_{18}O_6N_2S_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_2(CO)_2C_6H_2{<}^{S}_{N}{>}C\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Man erhitzt ein Alkalisalz des 2.6-Diamino-1.5-dimercapto-anthrachinons mit Anthrachinon-aldehyd-(2) (BASF, D. R. P. 260905; *C.* 1913 II, 197; *Frdl.* 11, 637). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 350°.

# IV. Carbonsäuren.

## A. Monocarbonsäuren.

**5'.6'-Methylendioxy-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)** $C_{12}H_8O_4N_2$, Formel I bezw. II.

I. $H_2C\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-C-C\cdot CO_2H}_{\ \ \ \ \ \ \ \ C\cdot NH\cdot N}$  II. $H_2C\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-C=C\cdot CO_2H}_{\ \ \ \ \ \ \ \ C:N\cdot NH}$

**2(oder 1)-Phenyl-5'.6'-methylendioxy-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)** $C_{18}H_{12}O_4N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 5.6-Methylendioxy-hydrindon-(1)-oxalylsäure-(2)

III. $H_2C\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-C-C\cdot CO_2H}_{\ \ \ \ \ \ \ \ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$  IV. $H_2C\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-C=C\cdot CO_2H}_{\ \ \ \ \ \ \ \ C:N\cdot N\cdot C_6H_5}$

und Phenylhydrazin-hydrochlorid in heißem Wasser (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2545). — Nadeln (aus Eisessig). Wird bei 235° dunkel und zersetzt sich bei 255° völlig.

## B. Dicarbonsäuren.

**[Diisoxazolo-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]-dicarbonsäure-(3'.3'')** $C_{10}H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C\cdot C \ldots C\cdot CO_2H$; $N\!-\!O \ldots O\!-\!N$

**Dimethylester** $C_{12}H_8O_6N_2 = C_8H_2O_2N_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dinitro-m-phenylen-diessigsäure-dimethylester mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 103). — Blättchen (aus Methanol). F: 229—230°. — Gibt beim Erhitzen mit 5n-Salzsäure im Rohr auf 150° neben anderen Produkten Resorcin.

**Diäthylester** $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_8H_2O_2N_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dinitro-m-phenylen-diessigsäure-diäthylester mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 103). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151°.

## C. Oxo-carbonsäuren.

**Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäure** $C_{21}H_{14}O_8N_2 =$
$C_6H_5\cdot C{=}\!\!-CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot HC\!-\!C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot O\cdot CO \quad OC\cdot O\cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

**Diäthylester** $C_{25}H_{22}O_8N_2 = [C_6H_5\cdot C_3HO_2N]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 1,1 Mol Mesoxalsäure-diäthylester mit 2 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **150**, 1766; *Bl.* [4] **13**, 905). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 187° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin, löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, kalten Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Wird durch längere Einw. von Alkalilaugen weitgehend zersetzt. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolon-(5). — $Na_2C_{25}H_{20}O_8N_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. — Ferrisalz. Violetter Niederschlag.

**Diäthylderivat** $C_{29}H_{30}O_8N_2$. *B.* Man kocht das Natriumsalz des Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäure-diäthylesters mit Äthyljodid in Alkohol (A. MEYER, *C. r.* **150**, 1767; *Bl.* [4] **13**, 906). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Diacetylderivat $C_{29}H_{26}O_{10}N_2$. *B.* Aus Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäure-diäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid und einer geringen Menge Pyridin in Benzol oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure auf 100° (A. MEYER, *C. r.* **150**, 1767; *Bl.* [4] **13**, 907). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 165° bis 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aceton und Chloroform; unlöslich in Wasser und Alkalien.

Dibenzoylderivat $C_{39}H_{30}O_{10}N_2$. *B.* Aus Bis-[5-oxo-3-phenyl-isoxazolinyl-(4)]-malonsäure-diäthylester und Benzoylchlorid in kalter Alkalilauge oder in siedendem Benzol bei Gegenwart von Pyridin (A. MEYER, *C. r.* **150**, 1767; *Bl.* [4] **13**, 907). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 194°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton und Essigester; unlöslich in Alkalien.

# V. Amine.

## A. Diamine.

**2'.2''-Bis-[4-amino-phenyl]-[bis-oxazolo-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol]** $C_{20}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 4.6-Dinitro-resorcin-bis-[4-nitrobenzoat] mit Zinnchlorür, wenig Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (KYM, *B.* **44**, 2926). Beim Kochen von 2'.2''-Bis-[4-nitro-phenyl]-[bis-oxazolo-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (S. 627) mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure (K., *B.* **44**, 2929). — Krystalline Flocken (aus siedendem Aceton mit Wasser gefällt). Sintert bei ca. 170° und verändert sich dann nicht mehr bis 300°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in heißem Aceton, etwas schwerer in Alkohol; leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in verd. Natronlauge. Die Lösung in Alkohol + Äther fluoresciert blauviolett. — Überführung in Azofarbstoffe: K.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot C$ ... $C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

## B. Oxo-amine.

**2'.2''-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[bis-thiazolo-5'.4':1.2; 5''.4'':5.6-anthrachinon]** $C_{32}H_{24}O_2N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt ein Alkalisalz des 2.6-Diamino-1.5-dimercapto-anthrachinons mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Pyridin (BASF, D. R. P. 260905; *C.* **1913** II, 197; *Frdl.* **11**, 637). — Färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe violett.

$C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ ... $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C$

# VI. Hydrazine.

**2.2'-Dihydrazino-6.6'-dioxo-tetrahydro-4.5; 4'.5'-dibenzo-di-[1.3-oxazinyl]-(2.2')** $C_{16}H_{16}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Hydrazin auf Oxalyl-di-anthranil (S. 632) bei 40—45° (HELLER, *B.* **48**, 1195). — F: 219—220° (Zers.). Schwer löslich in Alkalien und Säuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht das Dihydrazon der N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 542).

CO, O, NH, $C(NH\cdot NH_2)$—$(H_2N\cdot NH)C$, O, CO, NH

**Bis-[2-hydrazino-6-oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazinyl-(2)]-methan, 2.2'-Methylen-bis-[2-hydrazino-6-oxo-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin]** $C_{17}H_{18}O_4N_6$, s. obenstehende Formel. *B.* Aus Malonyldianthranil (S. 632) und Hydrazin in Alkohol (HELLER, *B.* **48**, 1192). — Krystalle.

CO, O, NH, $C(NH\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot (H_2N\cdot NH)C$, O, CO, NH

Sintert bei ca. 170°, färbt sich oberhalb 230° rotbraun, schmilzt nicht bis 295°. Kaum löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure. Läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren. — Beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Dihydrazon der N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 542). Beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure erhält man 2.2'-Methylen-bis-[3-amino-chinazolon-(4)] (S. 149). — Gibt beim Behandeln mit Natronlauge einen violetten Farbstoff, der in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe löslich ist.

# VII. Arsonsäuren.

**Benzfurazan-1.3-oxyd-arsonsäure-(5), Benzfuroxan-arsonsäure-(5),** „3.4-Dinitroso-phenylarsinsäure" $C_6H_5O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-azido-phenylarsonsäure auf dem Wasserbad (KARRER, *B.* **46**, 253). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalilaugen mit gelber Farbe, löslich in Soda-Lösung, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Bei vorsichtigem Erwärmen mit Dimethylanilin entsteht 2-Dimethylamino-phenazin-arsonsäure-(6 oder 7) (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 746).

$(HO)_2OAs\cdot$ [Strukturformel: Benzolring mit O<N/N>O]

# 24. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 O, 2 N).

## I. Stammkerne.

**3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.5-oxdiazol, 3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furazan** $C_{10}H_8O_3N_2$ =

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot \underset{\parallel}{C}\text{——}\underset{\parallel}{C}\cdot CH_3 \quad N\cdot O\cdot N$$

**3-Methyl-4-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furazan-oxyd, Methyl-[3.4-methylendioxy-phenyl]-furoxan,** „Isosafroldioximsuperoxyd" $C_{10}H_8O_4N_2$ =

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot \underset{\parallel}{C}\text{——}\underset{\parallel}{C}\cdot CH_3 \quad N\cdot O\cdot N{:}O$$ oder $$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot \underset{\parallel}{C}\text{——}\underset{\parallel}{C}\cdot CH_3 \quad O{:}N\cdot O\cdot N$$

*(S. 761)*. Gibt in benzolischer Lösung beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Piperonylsäurenitril, Acetophenon und vielleicht 3.4-Methylendioxy-benzophenon (ANGELI, *R. A. L.* [5] **25** II, 12; *G.* **46** II, 306).

## II. Oxo-Verbindungen.

**2'.2''-Dioxo-oktahydro-[bis-oxazolo-4'.5':2.3; 5''.4'':4.5-furan], 4.4'-Oxido-2.2'-dioxo-[bis-oxazolidyl-(5.5')]** $C_6H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel.

```
O————CH————HC————O
|    |      |    |
OC\NH/CH\O/HC\NH/CO
```

Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Schleimsäurediazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 202).

# 25. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 4 O, 2 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

**Stammkern** $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4\begin{matrix}-O\cdot NH\cdot O-\\-O\cdot NH\cdot O-\end{matrix}C_6H_4$.

**Bis-m-benzoldisulfonyl-bis-hydroxylamin,** m-Phenylendisulfonhydroxylamin $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_4$ = $C_6H_4\begin{matrix}-SO_2\cdot N(OH)\cdot SO_2-\\-SO_2\cdot N(OH)\cdot SO_2-\end{matrix}C_6H_4$. Im *Hptw. Bd. XI, S. 18* als Verbindung $C_6H_5O_5NS_2$ beschrieben. — Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3036). — *B.* Beim Behandeln von m-Benzoldisulfinsäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (F., T.). — Krystallkörner (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 212°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton. Sehr leicht löslich in Alkalien.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

**Bis-[6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)]** $C_{20}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$H_2C\langle O_2\rangle C_6H_2\langle CH_2\cdot CH_2\cdot N(R)\cdot CH\rangle - \langle CH\cdot N(R)\cdot CH_2\cdot CH_2\rangle C_6H_2\langle O_2\rangle CH_2$

**Bis-[2-methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)], 1.1'-Bishydrohydrastinin** $C_{22}H_{24}O_4N_2$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). Existiert in 2 isomeren, als Bihydrohydrastinin und Isobihydrohydrastinin bezeichneten Formen. Über die Art der Isomerie (dl- und meso-Form?) vgl. FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 856; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1355.

a) Bihydrohydrastinin $C_{22}H_{24}O_4N_2$. *B.* Neben Isobihydrohydrastinin beim Behandeln von Hydrastinin-hydrochlorid (S. 447) mit der aus Magnesium und Äthylenbromid in Äther entstehenden GRIGNARD-Lösung [1]), zuletzt auf dem Wasserbad (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 857). Bei kurzem Erhitzen von Isobihydrohydrastinin (S. 642) auf 176° (F., SH.). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 163°. 1 g löst sich in ca. 40 cm³ siedendem absolutem Alkohol. — Gibt mit Methyljodid ein Monojodmethylat (S. 642). — Hydrochlorid. Plättchen und Prismen (aus absol. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrobromid. Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 238—239°. 1 g löst sich in ca. 40 cm³ siedendem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrojodid. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 238—239°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Plättchen (aus absol. Alkohol). F: 255—256°. Leicht löslich in Wasser. — Ditartrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Über das aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende sogenannte [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid *(Hptw. Bd. IV, S. 663)* vgl. a. MEISENHEIMER, *B.* **61** [1928], 720.

b) Isobihydrohydrastinin $C_{22}H_{24}O_4N_2$. *B.* s. bei Bihydrohydrastinin, S. 641. — Tafeln oder Prismen (aus absol. Alkohol). F: 175—176° (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 858). 1 g löst sich in ca. 100 cm³ siedendem absolutem Alkohol. — Isobihydrohydrastinin geht teilweise beim Erhitzen auf 176° in Bihydrohydrastinin über (S. 641). Liefert mit Methyljodid ein Monojodmethylat (s. u.). — Hydrochlorid. Plättchen (aus absol. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Hydrobromid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 212—213°. 1 g löst sich in ca. 25 cm³ siedendem Wasser. — Hydrojodid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 207—208°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 250—251°. Leicht löslich in Wasser.

**1.1'-Bis-hydrohydrastinin-monohydroxymethylat** $C_{23}H_{28}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel.

a) Bihydrohydrastinin-monohydroxymethylat $C_{23}H_{28}O_5N_2$. — Jodid $C_{23}H_{27}O_4N_2\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von Bihydrohydrastinin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 860). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 218° (Zers.). Löslich in verd. Salzsäure. — Hydrojodid $C_{23}H_{27}O_4N_2\cdot I + HI$. Tafeln (aus Wasser). F: 205—206°. Sehr schwer löslich in heißem absolutem Alkohol.

b) Isobihydrohydrastinin-monohydroxymethylat $C_{23}H_{28}O_5N_2$. — Jodid $C_{23}H_{27}O_4N_2\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von Isobihydrohydrastinin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, SHIBATA, *B.* **45**, 860). Tafeln und Prismen (aus verd. Alkohol). F: 235—236°. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Aufkochen des Filtrats mit Kalilauge des-N-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin (S. 571). — Hydrojodid. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 228—229°.

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O_4N_2$.

**Bis-[6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyliden-(1)]** $C_{20}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Bis-[2-methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyliden-(1)]**, Dianhydrodihydrastinin $C_{22}H_{22}O_4N_2$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Hydrastinin (S. 447) mit Natriummethylat-Lösung (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **105**, 1460). — Prismen (aus Essigester). F: 200°. Sehr schwer löslich. Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe. — Gibt mit starken Säuren erst bei längerem Erhitzen, mit verd. Essigsäure oder schwachen organischen Säuren schon bei kurzem Erwärmen Hydrastinin zurück.

# II. Oxy-Verbindungen.

## A. Monooxy-Verbindungen.

**8-Oxy-6.7-methylendioxy-1-[5.6-methylendioxy-2-methyl-indolyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{20}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[5.6-methylendioxy-2-methyl-indolyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhydro-kotarnin-[5.6-methylendioxy-2-methyl-indol]** $C_{22}H_{22}O_5N_2$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Aufbewahren von Kotarnin (S. 455) mit 5.6-Methylendioxy-2-methyl-indol in Alkohol (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1970). — Krystallalkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 207° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Petroläther. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig oder verd. Essigsäure in die Komponenten. — Gibt beim Erwärmen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in alkoh. Salzsäure eine fuchsinrote Färbung.

# B. Dioxy-Verbindungen.

## 1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6N_2$.

```
        O—          CH2   CH2   H2C   CH2         —O
H2C<                                                  >CH2
        O—          CH  —N·R   R·N—  CH           —O
       R·O          |______________|       O·R
```

**1. Bis-[8-oxy-6.7-methylen-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolyl-(1)]** $C_{20}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**Bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)], 1.1'-Bis-hydrokotarnin** $C_{24}H_{28}O_6N_2$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$). Existiert in 2 isomeren, als Bihydrokotarnin und Isobihydrokotarnin bezeichneten Formen. Über die Art des Isomerie (dl- und meso-Form?) vgl. FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 5, 15; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1355.

a) Bihydrokotarnin $C_{24}H_{28}O_6N_2$ *(S. 768). B.* In geringer Menge neben Hydrokotarnin beim Behandeln von Kotarnin (S. 455) mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1600, 1602). Neben Isobihydrokotarnin beim Behandeln von Kotarnin-hydrochlorid mit der aus Magnesium und Äthylenbromid in Äther entstehenden GRIGNARD-Lösung [1]), zuletzt auf dem Wasserbade (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 18). Aus Isobihydrokotarnin bei kurzem Erhitzen auf 160° (F., K., *A.* **384**, 23). — 0,5 g lösen sich in 7—8 cm³ absol. Alkohol (F., K., *A.* **384**, 20). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 2 Mol Kotarnin (F., K.). Beim Behandeln mit Brom erhält man Dibrom-bihydrokotarnin (S. 644) (F., K., *A.* **384**, 3). Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge oder mit Nitrobenzol (F., K., *A.* **384**, 20). — Farbreaktion: F., K., *A.* **384**, 20. — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HF$. Nadeln. F: 227—229° (F., K., *A.* **384**, 23). — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HBr + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 240° (korr.; Zers.) (P., R.). Schwer löslich in Wasser (F., K., *A.* **384**, 21). — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure (F., K., *A.* **384**, 19). — Nitrat. Oktaeder (aus absol. Alkohol). F: 169—171° (F., K., *A.* **384**, 23). Schwer löslich in absol. Alkohol. — Ditartrat. Krystalle. F: 180° (F., K., *A.* **384**, 24). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

b) Isobihydrokotarnin $C_{24}H_{28}O_6N_2$. *B.* Aus Kotarnin-hydrochlorid s. o. bei Bihydrokotarnin. — Rhomboeder (aus absol. Alkohol). F: 163—164° (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 20). 0,5 g lösen sich in 13 cm³ siedendem absolutem Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf 160° in Bihydrokotarnin über. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 2 Mol Kotarnin. Gibt mit Methyljodid ein Monojodmethylat. — Farbreaktion: F., K. — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 231—232°. 0,5 g lösen sich in 20 cm³ siedendem absolutem Alkohol. — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HBr + 2H_2O$. Rhomben. Zersetzt sich bei 228—229°. 0,5 g lösen sich in 20 cm³ absol. Alkohol. Leicht löslich in Wasser. — $C_{24}H_{28}O_6N_2 + 2HI$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 228—230°. Schwer löslich in Wasser und in absol. Alkohol. — Nitrat. Oktaeder (aus absol. Alkohol). F: 169—171°. Schwer löslich in absol. Alkohol. — Ditartrat. Tafeln. F: 175°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol.

**1.1'-Bis-hydrokotarnin-monohydroxymethylat** $C_{25}H_{32}O_7N_2$, s. untenstehende Formel.

a) Bihydrokotarnin-monohydroxymethylat $C_{25}H_{32}O_7N_2$ *(S. 768). B.* Die freie Base entsteht aus dem Jodid beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser und gelinden Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 26). — Gelb-

```
      O—          CH2   CH2              H2C   CH2         —O
H2C<                                                           >CH2
      O—          CH  —N(CH3)2·OH     CH3·N—  CH            —O
    CH3·O         |_________________________|        O·CH3
```

liche Blättchen mit $10H_2O$. Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Substanz: 75—80°. Leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Verliert beim Trocknen im Exsiccator das Krystallwasser und geht teilweise in des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin (S. 572) über. Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad das Monojodid des Bihydrokotarnin-bis-hydroxymethylats (S. 644). Das Jodid liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser und Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin.

---

[1]) Über das aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende sogenannte [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid *(Hptw. Bd. IV, S. 663)* vgl. a. MEISENHEIMER, *B.* **61** [1928], 720.

b) Isobihydrokotarnin-monohydroxymethylat $C_{25}H_{32}O_7N_2$. — Jodid $C_{25}H_{31}O_6N_2 \cdot I$. *B.* Aus Isobihydrokotarnin und Methyljodid in Benzol (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 25). Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 233°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser und Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge des-N-Methyl-iso-bi-hydrokotarnin (S. 571) (F., K., *A.* **384**, 35).

**1.1'-Bis-hydrokotarnin-bis-hydroxymethylat,** Bihydrokotarnin-bis-hydroxymethylat $C_{26}H_{36}O_8N_2$ =

$$H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH-N(CH_3)_2\cdot OH}\quad{}^{H_2C\cdot CH_2}_{(HO)(CH_3)_2N-CH}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{O}_{O}{>}CH_2.$$ *B.*

Das Monojodid entsteht aus Bihydrokotarnin-monohydroxymethylat (S. 643) beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 27). Das Dijodid erhält man aus dem Monojodid und Kaliumjodid in Essigsäure (F., K.). — Das Dijodid liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Kalilauge Di-des-N-methyl-bihydrokotarnin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 835). — Monojodid $C_{26}H_{35}O_7N_2 \cdot I$. Tafeln (aus Wasser). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol; die wäßr. Lösung zeigt alkal. Reaktion. — Dijodid $C_{26}H_{34}O_6N_2I_2$. Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin und Benzol. Bleibt beim Kochen mit verd. Natronlauge unverändert.

**4-Brom-[1.1'-bis-hydrokotarnin]-hydroxymethylat-(2),** Brom-bihydrokotarnin-monohydroxymethylat $C_{25}H_{31}O_7N_2Br$ =

$$H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{CHBr\cdot CH_2}_{CH-N(CH_3)_2\cdot OH}\quad{}^{H_2C\cdot CH_2}_{CH_3\cdot N-CH}{>}C_6H(O\cdot CH_3){<}{}^{O}_{O}{>}CH_2.$$ —

Bromid $C_{25}H_{30}O_6BrN_2 \cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von des-N-Methyl-bi-hydrokotarnin (S. 572) mit Brom in kaltem Eisessig (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 10, 30). Nadeln (aus Alkohol). F: 164—166°. Löslich in heißem Wasser. Löslich in Salzsäure, durch Ammoniak unverändert fällbar. Wird durch Alkalien nicht verändert. Spaltet beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung ein Atom Brom ab.

**Bis-[2-methyl-5-brom-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(1)], 5.5'-Dibrom-[1.1'-bis-hydrokotarnin],** Dibrom-bihydrokotarnin $C_{24}H_{26}O_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bihydrokotarnin beim Behandeln mit Brom (FREUND, KUPFER, *A.* **384**, 3 Anm. 1). Durch Einw. der aus Magnesium und Äthylenbromid in Äther entstehenden GRIGNARD-Lösung[1]) auf 5-Brom-kotarnin (S. 457) (F., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. — $C_{24}H_{26}O_6N_2Br_2 + 2HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 233—234°.

[Formel: Br; Br; $H_2C$; O; O; $CH_2$; $CH_2$; $H_2C$; $CH_2$; O; O; $CH_2$; CH; N·$CH_3$; $CH_3$·N; CH; $CH_3$·O; O·$CH_3$]

## 2. 5.5'-Methylen-bis-[8-oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin]

$C_{21}H_{22}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: $CH_2$; $H_2C$; O; O; $CH_2$; $CH_2$; N·R; $CH_2$; $H_2C$; $CH_2$; R·N; $CH_2$; O; O; $CH_2$; R·O; O·R]

**5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin], 5.5'-Methylen-bis-hydrokotarnin** $C_{25}H_{30}O_6N_2$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3$) *(S. 768)*. Liefert mit Methyljodid ein Dijodmethylat (s. u.) (FREUND, DAUBE, *B.* **45**, 1185). — Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: HEINZ, *B.* **45**, 1186.

**Bis-hydroxymethylat** $C_{27}H_{38}O_8N_2$, s. untenstehende Formel. — Dijodid $C_{27}H_{36}O_6N_2I_2$. *B.* Aus 5.5'-Methylen-bis-hydrokotarnin beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, DAUBE, *B.* **45**, 1185). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 267°.

[Formel: $CH_2$; $H_2C$; O; O; $CH_2$; $CH_2$; $N(CH_3)_2\cdot OH$; $CH_2$; $H_2C$; $CH_2$; $(HO)(CH_3)_2N$; $CH_2$; O; O; $CH_2$; $CH_3$·O; O·$CH_3$]

---

[1]) Über das aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende sogenannte [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid *(Hptw. Bd. IV, S. 663)* vgl. a. MEISENHEIMER, *B.* **61** [1928], 720.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6N_2$.

**5.5'-Methylen-bis-[8-oxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinolin]** $C_{21}H_{18}O_6N_2$, Formel I.

**5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] bezw. 5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-1-oxy-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin] bezw. 5.5'-Methylen-bis-[2-methoxy-6-(β-methylamino-äthyl)-piperonal]** $C_{25}H_{30}O_8N_2$, Formel II bezw. III bezw. IV, **5.5'-Methylen-di-kotarnin.** Die Konstitution der Base entspricht den Formeln III bezw. IV, die der Salze der Formel II. *B.* Beim Erwärmen von Methylendinarkotin (S. 648) mit verd. Salpetersäure auf 40° (FREUND, FLEISCHER, *B.* **45**, 1180; FR., D. R. P. 245622; *C.* **1912** I, 1408; *Frdl.* **10**, 1210). — Blaßgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 132°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Aceton, leicht in heißem Benzol, schwer in Ligroin, Äther und kaltem Wasser. — Physiologische Wirkung des Dibromids: HEINZ, *B.* **45**, 1182. — Dibromid $C_{25}H_{28}O_6N_2Br_2 + H_2O$(?). Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). — Dijodid $C_{25}H_{28}O_6N_2I_2 + H_2O$. Gelbe Stäbchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

## 3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_6N_2$.

1. **1.1'-m-Xylylen-bis-[8-oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin]** $C_{28}H_{28}O_6N_2$, Formel V.

**1.1'-[2.4.6-Trinitro-m-xylylen]-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin], Dianhydro-dikotarnin-[2.4.6-trinitro-m-xylol]** $C_{32}H_{33}O_{12}N_5$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von Kotarnin (S. 455) mit 2.4.6-Trinitro-m-xylol in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2134). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 153—154° (Zers.). Leicht löslich in verd. Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in die Komponenten.

**2. 1.1'-[5-Methyl-m-xylylen]-bis-[8-oxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin]** $C_{29}H_{30}O_6N_2$, Formel I.

I. [Strukturformel: $H_2C\langle O_2\rangle$ ... HO ... $CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2$ ... OH]

**1.1'-[2.4.6-Trinitro-5-methyl-m-xylylen]-bis-[2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin], Dianhydro-dikotarnin-[2.4.6-trinitro-mesitylen]** $C_{33}H_{35}O_{12}N_5$, Formel II. *B.* Bei starkem Kochen von Kotarnin (S. 455)

II. [Strukturformel: $H_2C\langle O_2\rangle$ ... $CH_3\cdot O$ ... $CH_2\cdot C_6(CH_3)(NO_2)_3\cdot CH_2$ ... $O\cdot CH_3$]

mit 2.4.6-Trinitro-mesitylen in Methanol (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2135). — Blaßgelbe Prismen (aus Aceton + Methanol). F: 183—185°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Spaltet beim Kochen mit Eisessig 2.4.6-Trinitro-mesitylen ab.

# III. Oxo-Verbindungen.

**5'.6'-Methylendioxy-3'-oxo-2.3-[4.5-methylendioxy-phthalyl]-[indeno-1'.2':4.5-imidazol], 4(CO).5-[4.5-Methylendioxy-benzoylen]-1.2-[4.5-methylendioxy-phthalyl]-imidazol** $C_{20}H_8O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Methylendioxy-trioxohydrinden-hydrat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 703) beim Auflösen in verd. Ammoniak, Ansäuern und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 784). — Dunkelrote Prismen. Schmilzt nicht bis 360°. Unlöslich in Alkalien.

[Strukturformel: $H_2C\langle O_2\rangle$ ... C—N ... CO ... $CH_2$]

## 26. Verbindungen mit 5 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 5 O, 2 N).

**Lacton der 6-[3-Oxy-5.6-methylendioxy-indazyl-(2)]-piperonylsäure** $C_{16}H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6′-Azoxypiperonal beim Erhitzen auf 215° oder beim Kochen mit Eisessig oder Nitrobenzol (ROBINSON, *Soc.* **111**, 118). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 350°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in siedender alkoholischer Kalilauge. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 4.5;4′.5′-Bis-methylendioxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′).

## 27. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 O, 2 N).

# I. Stammkerne.

**„Hexamethylentriperoxyddiamin"** $C_6H_{12}O_6N_2 = N{\lt}\begin{matrix}CH_2\cdot O\cdot O\cdot CH_2\\CH_2\cdot O\cdot O\cdot CH_2\\CH_2\cdot O\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}{\gt}N$ *(S. 771)*[1].

*B.* Beim Lösen von Hexamethylentetramin und Citronensäure in 30%igem Wasserstoffperoxyd (v. GIRSEWALD, *B.* **45**, 2574; D. R. P. 263459; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 1206). — Verhalten als Sprengstoff: WILL, *B.* **45**, 2575. Verwendung zur Herstellung von Initialzündern: v. G., D. R. P. 274522; *C.* **1914** I, 2128.

Mit dieser Verbindung identisch ist die Verbindung $C_4H_{11}O_4N$ von LEULIER, *C.* **1917** II, 102 (Ergw. Bd. I, S. 317) (v. GIRSEWALD, SIEGENS, *B.* **54** [1921], 490).

---

[1]) Besitzt nach v. GIRSEWALD, SIEGENS, *B.* **54** [1921], 492 die Konstitution $\begin{matrix}O\cdot CH_2\\O\cdot CH_2\end{matrix}{\gt}N\cdot CH_2\cdot O\cdot O\cdot CH_2\cdot N{\lt}\begin{matrix}CH_2\cdot O\\CH_2\cdot O\end{matrix}$; vgl. a. MAROTTA, ALESSANDRINI, *G.* **59** [1929], 942.

# II. Oxy-oxo-Verbindungen.

**5.5′-Methylen-bis-{8-oxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dioxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin}** $C_{37}H_{30}O_{14}N_2$, s. untenstehende Formel (R = H).

**5.5′-Methylen-bis-{2-methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin}, Methylendinarkotin** $C_{45}H_{46}O_{14}N_2$, s. untenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Narkotin (S. 556) und Formaldehyd mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (FREUND, FLEISCHER, *B.* **45**, 1179; FR., D. R. P. 245622; *C.* **1912** I, 1408; *Frdl.* **10**, 1210). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). Verfärbt sich bei 200° und schmilzt bei 215—216°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Aceton und warmem Benzol, sehr leicht in Chloroform. $[\alpha]_D$: —93,4° (Chloroform; c = 4). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf 40° 5.5′-Methylen-di-kotarnin (S. 645). Liefert mit überschüssigem Methyljodid ein Monojodmethylat [hellgelbes Pulver; löslich in heißem Wasser]. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache Gelbfärbung, die auf Zusatz von wenig verd. Salpetersäure in Schmutzigrot umschlägt und dann verschwindet. — Pikrat $C_{45}H_{46}O_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Chloroform). Zersetzt sich bei 173°. Färbt sich im Sonnenlicht ziegelrot.

# 28. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 3 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-1}ON_3$.

**5-Methyl-3.5-endoxy-Δ²-1.2.4-triazolin** $C_3H_5ON_3 = $ HN———N / $CH_3\cdot C<^{O}_{NH}>C\cdot$

**1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}N_3S =$ $C_6H_5\cdot N$———N / $CH_3\cdot C<^{S}_{N(C_6H_5)}>C$ *(S. 773).* Zur Konstitution vgl. Busch, Renner, *B.* **67** [1934], 385. — *B.* Aus 1.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid oder aus 3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1.3.4-thiodiazolidon-(5)-anil (S. 585) beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser (McKee, *Soc.* **107**, 1137). Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (McK.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt beim Eintragen in ein heißes Bad vorübergehend bei 234°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 265° (McK.). 100 cm³ siedender Alkohol lösen ca. 4 g. Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform (McK.). Leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure (McK.).

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-7}ON_3$.

**Δ³-[Benzo-1.2.3.4-oxtriazin]** $C_6H_5ON_3$, s. nebenstehende Formel.

**2-Phenyl-[benzo-1.2.3.4-thiotriazin]-1-dioxyd, Anhydro-[diazoaminobenzol-sulfonsäure-(2)],** Phenylbenzsulfontriazin $C_{12}H_9O_2N_3S$ $= C_6H_4<^{N=N}_{SO_2\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-benzolsulfonsäure-(1)-anilid mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und folgenden Zusatz von Natriumacetat (Ullmann, Gross, *B.* **43**, 2701). — Krystalle (aus Äther). F: 111° (Zers.). Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure, leicht löslich in Benzol, Äther und warmem Alkohol, sehr leicht in Aceton. — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht braun. Wird von verd. Mineralsäuren aufgespalten. Gibt beim Schütteln mit Natronlauge und metallischem Kupfer das Sultam der 2'-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(2) (S. 222).

**2-β-Naphthyl-[benzo-1.2.3.4-thiotriazin]-1-dioxyd,** β-Naphthyl-benzsulfontriazin $C_{16}H_{11}O_2N_3S = C_6H_4<^{N=N}_{SO_2\cdot N\cdot C_{10}H_7}$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-benzolsulfonsäure-(1)-β-naphthylamid mit Natriumnitrit in Essigsäure + Salzsäure und folgenden Zusatz von Natriumacetat (Ullmann, Gross, *B.* **43**, 2704). — Nadeln. Zersetzt sich bei 107—108°. Schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton. — Bei längerem Aufbewahren einer wäßr. Suspension mit Natronlauge und metallischem Kupfer erhält man das Sultam des 2-Amino-1-[2-sulfo-phenyl]-naphthalins (S. 240).

## C. Stammkerne $C_nH_{2n-9}ON_3$.

**5-Phenyl-3.5-endoxy-$\Delta^2$-1.2.4-triazolin** $C_8H_7ON_3$ = 
$$\begin{array}{l} HN\text{———}N \\ C_6H_5\cdot C{<}^{O}_{NH}{>}C \end{array}$$

**1.4.5-Triphenyl-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{20}H_{15}ON_3$ = 
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\text{————}N \\ C_6H_5\cdot C{<}^{O}_{N(C_6H_5)}{>}C \end{array}$$

*B.* Durch Einw. von Phosgen auf α-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin in Benzol (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3008). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 301—302°. Fast unlöslich in Benzol und Äther, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig. Reagiert schwach basisch.

**1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin** $C_{20}H_{15}N_3S$ = 
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\text{————}N \\ C_6H_5\cdot C{<}^{S}_{N(C_6H_5)}{>}C \end{array}$$

*(S. 774).* *B.* Beim Lösen der Verbindung $C_{20}H_{15}N_3S$ (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 70) in Alkohol oder Äther (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 322).

## D. Stammkerne $C_nH_{2n-11}ON_3$.

**[Cumarono-2′.3′:4.5-(1.2.3-triazol)]** $C_8H_5ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

**2-Phenyl-[thionaphtheno-2′.3′:4.5-(1.2.3-triazol)]** $C_{14}H_9N_3S$, Formel II. *B.* Aus Thionaphthenchinon-[oxim-(2)-acetat]-phenylhydrazon-(3) oder Thionaphthenchinon-[oxim-(2)-benzoat]-phenylhydrazon-(3) beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder beim Erhitzen mit Eisessig (AUWERS, *A.* **381**, 298). — Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

I. $C_6H_4{<}^{\;C—NH}_{O\;C—N}{>}N$ II. $C_6H_4{<}^{\;C=N}_{S\;C=N}{>}N\cdot C_6H_5$

## E. Stammkerne $C_nH_{2n-13}ON_3$.

**3.5-Di-α-pyrryl-isoxazol** $C_{11}H_9ON_3$ = 
$$\begin{array}{l} HC\text{——}CH\quad HC\text{——}C\text{——}C\cdot NH\cdot CH \\ HC\cdot NH\cdot C\text{———}C\cdot O\cdot N\quad HC\text{———}CH \end{array}$$
*B.* Bei 20-stdg. Kochen von Di-α-pyrroyl-methan (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 358) mit 1,5 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Soda (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 722). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: ca. 167°. Löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Reagiert schwach basisch.

## F. Stammkerne $C_nH_{2n-19}ON_3$.

**5′-Methyl-2.4-diphenyl-[pyrazolo-4′.3′:5.6-($\Delta^5$-dihydro-1.3-oxazin)]** 
$C_{18}H_{17}ON_3$ = 
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{==}C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH \\ HN\cdot N{:}C\text{——}O\text{——}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$
bezw.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH \\ N\cdot NH\cdot C\text{——}O\text{——}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

**3-β-Naphthyl-5′-methyl-2.4.2′-triphenyl-[pyrazolo-4′.3′:5.6-($\Delta^5$-dihydro-1.3-oxazin)]** $C_{34}H_{27}ON_3$ = 
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{————}C\cdot CH(C_6H_5)\cdot N\cdot C_{10}H_7 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\text{——}O\text{——}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$
*B.* Durch Einw. von Benzaldehyd und β-Naphthylamin auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in warmer alkoholischer Lösung; entsteht auch beim Behandeln von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Benzal-β-naphthylamin in wenig Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Lösungsmitteln (BETTI, *G.* **45** II, 77, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Benzaldehyd.

## G. Stammkerne $C_nH_{2n-23}ON_3$.

**Stammkerne $C_{16}H_9ON_3$.**

1. ***Anhydro-(3-hydroxylamino-3'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin])*** $C_{16}H_9ON_3$, Formel I.

**Sultam der 3-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3'), [Chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam]** („Naphthsultamphenazin") $C_{16}H_9O_2N_3S$, Formel II (R=H). *B.* Beim Kochen von Anhydro-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5)] (S. 356) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (ZINCKE, *A.* **412**, 106). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Löslich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen mit orangegelber Farbe. — Natriumsalz. Schwer löslich in Soda-Lösung und 2n-Alkalilaugen, leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Bräunlichgelbe Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt.

I. [Strukturformel: N, N, O, NH]  II. [Strukturformel: N, N, $SO_2$, N·R]

**N-Acetylderivat** $C_{18}H_{11}O_3N_3S$, Formel II (R = $CO\cdot CH_3$). Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 270° (ZINCKE, *A.* **412**, 106).

**Sultam der 4-Chlor-3-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3'), 2-Chlor-[chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam]** $C_{16}H_8O_2N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Dichlordihydronaphthsultamphenazin (s. u.) mit Zinnchlorür in Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 108). Aus Dichlornaphthsultamchinon (S. 287) oder Chloroxynaphthsultamchinon (S. 356) beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol (Z.). — Rotbraune, bronzeglänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 290°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig Ketodihydronaphthsultamphenazin (S. 653). — Hydrochlorid. Gelb. Wird durch Wasser zerlegt. — Sulfat. Gelbrot. Wird durch Wasser zerlegt.

[Strukturformel: N, N, $SO_2$, NH, Cl]

2. ***Anhydro-(3'-oxy-3-oximino-3.4-dihydro-[benzo-1'.2': 1.2-phenazin])*** $C_{16}H_9ON_3$, Formel III.

**Anhydro-{4.4-dichlor-3-imino-3.4-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3')}** („Dichlordihydronaphthsultamphenazin") $C_{16}H_7O_2N_3Cl_2S$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[3.3-dichlor-1.2-dioxo-4-imino-tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(5)] (S. 337) mit o-Phenylendiamin in Eisessig in der Kälte (ZINCKE, *A.* **412**, 107). — Rotstichige Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 265—266° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in kalten Alkalilaugen mit rötlichgelber, in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig 2-Chlor-[chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam] (s. o.).

III. [Strukturformel: N, N, O, N, $C\,H_2$]  IV. [Strukturformel: N, N, $SO_2$, N, $C\,Cl_2$]

# II. Oxy-Verbindungen.

## Monooxy-Verbindungen.

### 1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

**5-Oxy-3.5-endoxy-$\Delta^2$-1.2.4-triazolin** $C_2H_3O_2N_3$ = HN———N / HO·C<(O)(NH)>C.

**1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}ON_3S$ = $C_6H_5$·N———N / $CH_3$·S·C<(O)(N($C_6H_5$))>C (*S. 780*). Zur *Darstellung* aus dem Natriumsalz des 1.4-Diphenyl-

5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolins (*Hptw. Bd. XXVI, S. 213*) und Methyljodid in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen vgl. NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 241.

**1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endothio-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}N_3S_2$ = $C_6H_5\cdot N$——N / $CH_3\cdot S\cdot C$<—S—>C / <$N(C_6H_5)$> (*S. 780*). Addiert Methyljodid unter Bildung einer Verbindung $C_{16}H_{16}N_3IS_2$ [gelbliche Krystalle; F: 127°] (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 581). Liefert bei gelindem Erwärmen in alkoholisch-alkalischer Lösung Methylmercaptan und 1.4-Diphenyl-3-thio-urazol (S. 62).

## 2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N_3$.

**Oxy-Verbindung** $C_{16}H_9O_2N_3$, Formel I.

**Sultam der 3-Amino-4-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3'), 2-Oxy-[chinoxalino-2'.3':3.4-naphthsultam]** („Oxynaphthsultamphenazin") $C_{16}H_9O_3N_3S$, Formel II (R = H). *B.* Beim Erhitzen von Ketodihydronaphthsultamphenazin (S. 653) mit Zinnchlorür in Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 110). — Schmutziggrüne Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbgrüner, in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. — Hydrochlorid. Dunkelrot. Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser. — Sulfat. Rot. Wird durch Wasser zerlegt.

I. [Strukturformel: N, N, O, NH, OH]    II. [Strukturformel: N, N, $SO_2$, N·R, O·R]

**O.N-Diacetylderivat** $C_{20}H_{13}O_5N_3S$, Formel II (R = $CO\cdot CH_3$). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **412**, 111). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei ca. 245—246°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

# III. Oxo-Verbindungen.

# A. Monooxo-Verbindungen.

## 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

**4'-Oxo-[(1.4-pyrano)-2'.3':4.5-(1.2.3-triazol)], [(1.2.3-Triazolo)-4'.5':2.3-pyron-(4)]** $C_5H_3O_2N_3$ = $HC\cdot CO\cdot C:N$ / $HC-O-C:N$ >NH.

**2-Phenyl-4'-phenylhydrazono-[(1.4-pyrano)-2'.3':4.5-(1.2.3-triazol)]** $C_{17}H_{13}ON_5$ = $HC\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C:N$ / HC——O——C:N >$N\cdot C_6H_5$ (*vgl. S. 783*). Vgl. a. PERATONER, *G.* **41** II, 624, 656.

## 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N_3$.

**5-Oxo-2-phenyl-4-[imidazyl-(4 bezw. 5)-methylen]-oxazolin, 2-Phenyl-4-[imidazyl-(4 bezw. 5)-methylen]-oxazolon-(5)** $C_{13}H_9O_2N_3$ = HC<$N$—$C\cdot CH:C$—N / $NH\cdot CH$ $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. HC<$NH\cdot C\cdot CH:C$—N / N—CH $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$.

**2-Phenyl-4-{[1-acetyl-imidazyl-(4 oder 5)]-methylen}-oxazolon-(5)** $C_{15}H_{11}O_3N_3$ = HC<N——$C\cdot CH:C$—N / $N(CO\cdot CH_3)\cdot CH$ $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$ oder HC<$N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH:C$—N / N——CH $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Imidazol-aldehyd-(4) mit Hippursäure und Acetanhydrid bei Gegenwart

von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **109**, 193). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 191° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, leicht in heißem Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung α-Benzamino-β-[imidazyl-(4)]-acrylsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 570).

## 3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N_3$.

**Anhydro-(3′-oxy-4-oxo-3-oximino-3.4-dihydro-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin])** $C_{16}H_7O_2N_3$, Formel I.

**Anhydro-{4-oxo-3-imino-3.4-dihydro-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3′)}** („Ketodihydronaphthsultamphenazin") $C_{16}H_7O_3N_3S$, Formel II. *B.* Aus dem Sultam der 4-Chlor-3-amino-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3′) (S. 651) bei vorsichtigem Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig (ZINCKE, *A.* **412**, 109). — Gelbrote Blättchen oder Nädelchen (aus Eisessig). F: oberhalb 280° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, leichter in salpetersäurehaltigem Alkohol. Löslich in Alkalilauge mit gelblicher Farbe, schwer löslich in konz. Salzsäure. — Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Eisessig „Oxynaphthsultamphenazin" (S. 652). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N_3$.

**2′.6′-Dioxo-2-methyl-1′.2′.3′.6′-tetrahydro-[pyrimidino-5′.4′:4.5-oxazol], Äthenyluramil** $C_6H_5O_3N_3$, Formel III.

**2′.6′-Dioxo-2.1′.3′-trimethyl-1′.2′.3′.6′-tetrahydro-[pyrimidino-5′.4′:4.5-oxazol], Dimethyl-äthenyluramil** $C_8H_9O_3N_3$, Formel IV. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1.3-Dimethyl-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 705) mit Acetanhydrid und Pyridin (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Wasser, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther. — Gibt bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N_3$.

**2′.6′-Dioxo-2-phenyl-1′.2′.3′.6′-tetrahydro-[pyrimidino-5′.4′:4.5-oxazol], Benzenyluramil** $C_{11}H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Dibenzoyl-benzenyluramil (S. 654) in Aceton mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (BILTZ, *A.* **404**, 181). — Prismen (aus Eisessig). F: 314° (korr.; Zers.). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln außer siedendem Eisessig. — Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Benzenyluramil in Methanol entsteht 7-Benzoyl-5-methoxy-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 431).

**1′-Methyl-2′.6′-dioxo-2-phenyl-1′.2′.3′.6′-tetrahydro-[pyrimidino-5′.4′:4.5-oxazol], Methyl-benzenyluramil** $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-Methyl-uramil mit Benzoylchlorid (BILTZ, *A.* **404**, 183). Beim Kochen von

1-Methyl-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 707) mit Benzoylchlorid (B., *A.* **404**, 184). — Täfelchen. F: 324° (korr.; Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren. — Gibt in methylalkoholischer Suspension beim Einleiten von Chlor 1-Methyl-7-benzoyl-5-methoxy-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 435).

**1'.3' - Dimethyl - 2'.6' - dioxo - 2 - phenyl - 1'.2'.3'.6' - tetrahydro - [pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol], Dimethyl-benzenyluramil** $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-uramil oder 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure mit Benzoylchlorid (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 177, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Unlöslich in Natronlauge. — Ist beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Suspension entsteht 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-5-methoxy-uramil (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438).

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N-CO \\ OC\quad C-N \\ CH_3\cdot N-C-O \end{array} \gt C\cdot C_6H_5$$

**1'-Methyl-3'-benzoyl-2'.6'-dioxo-2-phenyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol], Methyl-benzoyl-benzenyluramil** $C_{19}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Methyl-uramil mit Benzoylchlorid (Biltz, *A.* **404**, 184). — Nadeln (aus Eisessig). F: 246° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Wasser. — Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge Methyl-benzenyluramil.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N-CO \\ OC\quad C-N \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N-C-O \end{array} \gt C\cdot C_6H_5$$

**1'.3'-Dibenzoyl-2'.6'-dioxo-2-phenyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-5'.4':4.5-oxazol], Dibenzoyl-benzenyluramil** $C_{25}H_{15}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Uramil mit Benzoylchlorid (Biltz, *A.* **404**, 181). — Fast farblose Prismen (aus Essigester). F: 186° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, schwerer in Eisessig, Essigester, Acetanhydrid und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch verd. Natronlauge zu Benzenyluramil (S. 653) verseift.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N-CO \\ OC\quad C-N \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N-C-O \end{array} \gt C\cdot C_6H_5$$

## 3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_3N_3$.

**[Dichinolino-2'.3':5.6; 2''.3'':7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid** $C_{25}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der freien Dicarbonsäure (S. 90) bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Bratz, Niementowski, *B.* **51**, 372). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 374°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol; in 1 l siedendem Acetanhydrid lösen sich 0,4 g. — Wird beim Behandeln mit verd. Alkalilaugen sowie beim Kochen mit Essigsäure in die Dicarbonsäure zurückverwandelt.

# C. Tetraoxo-Verbindungen.

**[2.5-Dioxo-imidazolidin]-[2'.4'-dioxo-oxazolidin]-spiran-(4.5'), Kaffolid** $C_5H_3O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von Harnsäureglykol (S. 172) in 20%iger Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern mit Schwefelsäure unter Eiskühlung (Biltz, Heyn, *A.* **413**, 56). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei 220° (korr.). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Wasser Alloxansäureamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 601). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht Isoapokaffein (S. 655). — $Ag_2C_5HO_5N_3$. Lichtbeständige Nadeln.

$$OC \lt \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-C-O \\ \quad\; OC-NH \end{array} \gt CO$$

**1-Methyl-kaffolid, Apotheobromin** $C_6H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Chloroform-Suspension oder Eisessig-Lösung von 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-methyl-ureid] (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 602) (Biltz, Topp, *B.* **44**, 1529). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 215° und 219° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol,

$$OC \lt \begin{array}{l} NH-CO \\ N(CH_3)-C-O \\ \quad\; OC-NH \end{array} \gt CO$$

Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Essigester, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; löst sich bei 90° in ca. 1 Tl. Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht Allokaffein (S. 656).

**1.3-Dimethyl-kaffolid** $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 606) beim Behandeln mit verd. Natronlauge und folgenden Ansäuern sowie beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff (BILTZ, *B.* **43**, 1593). — Tafeln (aus Wasser oder Chloroform). Monoklin (JOHNSON, *B.* **43**, 1594). F: 163—164° (B., *B.* **43**, 1593). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Äther, kaum in Benzol und Ligroin; leicht löslich in Natronlauge (B., *B.* **43**, 1593). — Geht beim Erhitzen oberhalb 210° in eine Verbindung $C_6H_7O_3N_3$ (s. u.) über (B., *B.* **43**, 1599). Gibt beim Kochen mit Wasser 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 605) (B., *B.* **43**, 1595). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder besser beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid erhält man Allokaffein (S. 656) (B., *B.* **43**, 1607). — $AgC_7H_6O_5N_3$. Säulen (aus Wasser) (B., *B.* **43**, 1607).

OC<N(CH₃)—CO / N(CH₃)—C——O>CO / OC—NH

Verbindung $C_6H_7O_3N_3$. Zur Konstitution vgl. a. BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1523. — *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-kaffolid über 210° (B., *B.* **43**, 1599). — Amorph. F: ca. 330° (korr.; Zers.) (B.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B.). Unlöslich in siedender konzentrierter Salzsäure, löslich in Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak (B.).

**1.7-Dimethyl-kaffolid, Apokaffein** $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 786*). *B.* Beim Umsetzen von Dimethylalloxan (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 437) mit N-Methyl-harnstoff in salzsaurer Lösung, neben Isoapokaffein (s. u.) (BILTZ, *B.* **43**, 1631). Beim Auflösen von 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 438) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (B., HEYN, *A.* **413**, 184). Zur Bildung aus Kaffein durch Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure vgl. a. B., *B.* **43**, 1624. Entsteht aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 156) auch bei längerer Einw. von Brom in wäßr. Lösung sowie beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf 50° (B., *B.* **43**, 1623). Aus 1.7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) beim Aufbewahren an feuchter Luft oder beim Auflösen in Wasser (B., DAMM, *A.* **413**, 144) oder aus 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) bei der Einw. von Wasser, neben geringen Mengen Isoapokaffein (B., *B.* **43**, 3560). Bildet sich aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure-glykol-dimethyläther (S. 177) in besserer Ausbeute bei Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., HEYN, *A.* **413**, 183) bezw. aus dem entsprechenden Diäthyläther beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure (B., *B.* **43**, 1623) oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (B., *B.* **44**, 292). — Leicht löslich in Methanol, Aceton und Eisessig, schwerer in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (B., *B.* **43**, 1624). — Gibt beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad Hydrokaffursäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 580) (B., HEYN, *B.* **45**, 1668). Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Methyljodid Allokaffein (S. 656) (B., *B.* **43**, 1626). — $AgC_7H_6O_5N_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B., *B.* **43**, 1626).

OC<NH——CO / N(CH₃)—C——O>CO / OC·N(CH₃)

**3.7-Dimethyl-kaffolid, Isoapokaffein** $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von Dimethylalloxan mit N-Methyl-harnstoff in salzsaurer Lösung, neben Apokaffein (BILTZ, *B.* **43**, 1631). In geringer Ausbeute neben Apokaffein aus Kaffein oder 1.3.7-Trimethyl-harnsäure beim Behandeln mit Kaliumchlorat und 2n-Salzsäure bei 50° unter Vermeidung eines Überschusses an Salzsäure (B., *B.* **43**, 1628; vgl. B., *B.* **46**, 3407) sowie aus 1.7-Dimethyl-harnsäure in gleicher Weise oder beim Einleiten von Chlor in eine warme wäßrige Lösung (B., DAMM, *A.* **413**, 144). Entsteht auch in geringer Menge neben Apokaffein bei Einw. von Wasser auf 1.3.7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4.9}$-isoharnsäure (S. 158) (B., *B.* **43**, 3560). Isoapokaffein bildet sich ferner aus dem Silbersalz des 9-Methyl-harnsäure-glykols (S. 173) beim Schütteln mit Methyljodid (B., HEYN, *B.* **45**, 1676). Aus dem Silbersalz des Kaffolids beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (B., H., *A.* **413**, 58). — Pyramiden, Prismen oder Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Rhombisch (JOHNSEN, *B.* **43**, 1630). Zersetzt sich bei ca. 176—177° (korr.) (B., *B.* **43**, 1630). Sehr leicht löslich in Methanol, Aceton und Eisessig, leicht in Essigester, etwas schwerer in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin; Löslichkeit in Äther: B., *B.* **43**, 1629. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid

OC<N(CH₃)·CO / NH——C——O>CO / OC·N(CH₃)

3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 579) (B., *B.* **46**, 3409). Wird beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad nicht verändert (B., *B.* **43**, 1629), während beim Eindampfen der wäßr. Lösung 3-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 602) entsteht (B., *B.* **46**, 3408). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° Allokaffein (s. u.) (B., *B.* **43**, 1630). — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich (B., *B.* **43**, 1630).

**1.3.7-Trimethyl-kaffolid, Allokaffein** $C_8H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 787*). *B.* Aus Methylalloxan und N.N'-Dimethyl-harnstoff in salzsaurer Lösung (Biltz, *B.* **43**, 1606). Aus Dimethylalloxan und N.N'-Dimethyl-harnstoff beim Schmelzen oder beim Umsetzen in neutraler oder besser in angesäuerter wäßriger Lösung (B., *B.* **43**, 1604) sowie beim Umsetzen in Eisessig-Lösung (B., *B.* **43**, 1606; **45**, 3672) oder in Alkohol- oder Chloroform-Lösung (B., *B.* **45**, 3672). Aus 1.3.7.9-Tetramethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 440) beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Eisessig unter Kühlung oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (B., Strufe, *A.* **413**, 203, 204). Bei vorsichtigem Behandeln von 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 606) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (B., *B.* **43**, 1608). Beim Chlorieren von 3.7.9-Trimethyl-harnsäure (S. 156) in Eisessig bei 0° (Biltz, Damm, *A.* **413**, 197) oder von 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (B., St., *A.* **413**, 202). Aus dem Silbersalz des 1.3-Dimethyl-harnsäureglykols (S. 174) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° oder dem Silbersalz des 3.7-Dimethyl-harnsäureglykols beim Schütteln mit Methyljodid bei Zimmertemperatur (B., Heyn, *B.* **45**, 1676). Beim Erhitzen von 3.7.9-Trimethyl-harnsäureglykol (S. 177) mit Eisessig auf dem Wasserbad (B., D., *A.* **413**, 191). Aus 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (S. 178) beim Kochen mit verd. Salzsäure, beim Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure oder beim Aufbewahren in alkoh. Salzsäure (B., St., *A.* **413**, 202). Aus dem Silbersalz des 1-Methyl-kaffolids (S. 654) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Biltz, Topp, *B.* **44**, 1530). Aus 1.3-Dimethyl-kaffolid (S. 655) (B., *B.* **43**, 1607) oder 1.7-Dimethyl-kaffolid (B., *B.* **43**, 1626) beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder besser beim Erhitzen der Silbersalze mit Methyljodid; bildet sich nach der zweiten Methode auch aus 3.7-Dimethyl-kaffolid (S. 655) (B., *B.* **43**, 1630). — Pyramiden (aus Eisessig oder Alkohol). F: 205° (korr.) (B., *B.* **43**, 1608). Ist in kleiner Menge unzersetzt destillierbar (B., *B.* **43**, 1609). Schwer löslich in Aceton, Chloroform und Anilin, sehr schwer in Äther und Ligroin; Löslichkeit in Wasser, Eisessig und Benzol: B., *B.* **43**, 1608. — Allokaffein gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak, Methylamin oder Äthylamin Allokaffursäure (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 606); daneben entsteht Harnstoff bezw. N.N'-Dimethyl(bezw. Diäthyl)-harnstoff (B., *B.* **43**, 1616).

```
   /N(CH3)—CO
OC<         |
   \N(CH3)—C———O\
            |    >CO
          OC·N(CH3)/
```

**3-Äthyl-kaffolid** $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eindampfen von 3-Äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 607) mit verd. Salzsäure (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1398). — Wurde nur in Lösung erhalten. — Gibt beim Kochen in wäßr. Lösung nicht isoliertes 3-Äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

```
   /N(C2H5)—CO
OC<          |
   \NH ——————C———O\
             |    >CO
            OC—NH/
```

**1-Methyl-7-äthyl-kaffolid, Apoäthyltheobromin** $C_8H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 787*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure und Wasser bei Zimmertemperatur (Biltz, Max, *A.* **414**, 91). — Prismen (aus Wasser). F: 138° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser sowie in Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 602).

```
   /NH ———————CO
OC<           |
   \N(CH3)————C———O\
              |    >CO
            OC·N(C2H5)/
```

**1.7-Dimethyl-3-äthyl-kaffolid** $C_9H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure (Biltz, Bergius, *A.* **414**, 63). Aus dem Dimethyläther oder noch leichter aus dem Diäthyläther des 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäureglykols (S. 179) beim Kochen mit 2n-Salzsäure (Bi., Be.). — Prismen (aus Alkohol). F: 102° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, schwerer in Essigester und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin; Löslichkeit in Alkohol: Bi., Be., *A.* **414**, 64. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure 1-Methyl-3-äthyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 580), beim Kochen mit Wasser 1-Methyl-3-äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 608).

```
   /N(C2H5)—CO
OC<          |
   \N(CH3)———C———O\
             |    >CO
           OC·N(CH3)/
```

**1.3-Dimethyl-7-äthyl-kaffolid** $C_9H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure in Wasser unter Eiskühlung (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 74). Aus 3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-harnsäure-glykol-dimethyläther (S. 179) beim Kochen mit verd. Salzsäure oder beim Verreiben mit konz. Salzsäure (B., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93° (korr.). Leicht löslich in Essigester, schwerer in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid 1.3-Dimethyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 580), beim Kochen mit Wasser 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 606).

$$OC\langle{N(CH_3)-CO \atop N(CH_3)-\overset{|}{C}-O}\rangle ... OC\cdot N(C_2H_5)\rangle CO$$

**1.3-Diäthyl-kaffolid** $C_9H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 608) in Essigester bei gewöhnlicher Temperatur oder in Alkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1516, 1520). — Täfelchen (aus Wasser). F: 123° bis 124° (B., T., *B.* **44**, 1517). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, leicht in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin; Löslichkeit in Wasser: B., T., *B.* **44**, 1516. — Gibt beim Erhitzen auf 200° eine Verbindung $C_8H_{11}O_3N_3$ (s. u.) (B., T., *B.* **44**, 1522). Liefert beim Kochen mit Wasser 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 608) (B., T., *B.* **44**, 1517). Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid 1.3.7-Triäthyl-kaffolid (s. u.) (B., T., *B.* **44**, 1517). — $AgC_9H_{10}O_5N_3$. Tafeln.

$$OC\langle{N(C_2H_5)-CO \atop N(C_2H_5)-\overset{|}{C}-O}\rangle ... OC-NH\rangle CO$$

Verbindung $C_8H_{11}O_3N_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1523). — *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diäthyl-kaffolid auf 200° (B., T., *B.* **44**, 1522). — Flocken (aus Essigsäure) oder lackartige Masse (beim Eindunsten der Eisessig-Lösung). Schmilzt unscharf bei 280—290° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Methanol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. — Bleibt beim Kochen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid oder beim Abrauchen mit konz. Salzsäure unverändert.

**1.3.7-Triäthyl-kaffolid** $C_{11}H_{15}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Silbersalz des 1.3-Diäthyl-kaffolids (s. o.) beim Kochen mit Äthyljodid (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1517). — Hellgelber Sirup. $Kp_{15}$: ca. 155°.

$$OC\langle{N(C_2H_5)-CO \atop N(C_2H_5)-\overset{|}{C}-O}\rangle ... OC-N(C_2H_5)\rangle CO$$

# D. Pentaoxo-Verbindungen.

## 2.4-Dioxo-5-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-oxazolidin, 5-[2.4-Dioxo-oxazolidyliden-(5)]-barbitursäure $C_7H_3O_6N_3$ =

$$OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C:C\langle{CO\cdot NH \atop O-\overset{|}{C}O}$$

**3-Methyl-4-oxo-2-thion-5-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-thiazolidin, 5-[3-Methyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure, „[N-Methyl-rhodanin]-alloxan"** $C_8H_5O_4N_3S_2$ = $OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C:C\langle{CO\cdot N\cdot CH_3 \atop S-\overset{|}{C}S}$. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-rhodanin mit Alloxan in Eisessig (BUTSCHER, *M.* **32**, 14). — Mikroskopische, gelbe Nadeln. Beginnt bei 220—225° sich zu zersetzen. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders in Aceton.

**3-Allyl-4-oxo-2-thion-5-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-thiazolidin, 5-[3-Allyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure, „[N-Allyl-rhodanin]-alloxan"** $C_{10}H_7O_4N_3S_2$ = $OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C:C\langle{CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \atop S-\overset{|}{C}S}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUTSCHER, *M.* **32**, 13). — Goldgelbe Blättchen oder Schuppen (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aceton mit schwach blauer Fluorescenz, löslich in Alkohol mit roter, in Äther mit gelber Farbe.

**3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-thiazolidin, 5-[3-Phenyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure, „[N-Phenyl-rhodanin]-alloxan"** $C_{13}H_7O_4N_3S_2$ = $OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C{:}C\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_5 \atop S—CS}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Butscher, *M.* 32, 10). — Mikroskopische, gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich zwischen 270° und 280°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**3-p-Tolyl-4-oxo-2-thion-5-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-thiazolidin, 5-[3-p-Tolyl-4-oxo-2-thion-thiazolidyliden-(5)]-barbitursäure, „[N-p-Tolyl-rhodanin]-alloxan"** $C_{14}H_9O_4N_3S_2$ = $OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C{:}C\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \atop S—CS}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Butscher, *M.* 32, 15). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 270° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

# E. Oxy-oxo-Verbindungen.

**Oxy-oxo-Verbindung** $C_{20}H_{21}O_3N_3$, Formel I.

I. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ ; $CH_2$ ; $CH_2$ ; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolinrest mit $OC—O$, $HN\cdot$, $N$]

II. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ ; $CH_2$ ; $CH_2$ ; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolinrest mit $X{:}C—O$, $HN\cdot$, $N$]

III. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ ; $CH_2$ ; $CH_2$ ; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolinrest mit $X\cdot C—O$, $\Vert$, $N\cdot$, $N$]

**O.N-Phenyliminomethylen-[Ch 5-amino-cuprein] bezw. O.N-Anilinomethenyl-[Ch 5-amino-cuprein]** („Cuprein-anilinooxazol") $C_{26}H_{26}O_2N_4$, Formel II ($X = N\cdot C_6H_5$) bezw. III ($X = NH\cdot C_6H_5$). *B.* Beim Behandeln von Ch 5-Amino-cuprein (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 669) mit Phenylsenföl in Alkohol und Eindampfen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 916). — Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus verd. Alkohol), Nadeln oder Säulen (aus Benzol). Schmilzt im Krystallwasser bei 155°, wasserfrei bei 185—186°. Löslich in heißer Natronlauge. — Die Salze schmecken bitter. — Wird bei Berührung mit konz. Schwefelsäure gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb. — $C_{26}H_{26}O_2N_4 + H_2SO_4$. Gelbe Gallerte; wird beim Trocknen orangerot. — Natriumsalz. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

**O.N-Thiocarbonyl-[Ch 5-amino-cuprein] bezw. O.N-Mercaptomethenyl-[Ch 5-amino-cuprein]** („Cuprein-mercaptooxazol") $C_{20}H_{21}O_2N_3S$, Formel II (X = S) bezw. III (X = SH). *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der vorangehenden Verbindung, in besserer Ausbeute beim Behandeln von Ch 5-Amino-cuprein mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 917). — Nadeln. Bräunt sich gegen 230°; ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Die Salze schmecken bitter. — $2C_{20}H_{21}O_2N_3S + H_2SO_4 + 4H_2O$. Rote Nadeln. Wird beim Entwässern braun, in der Hitze rotbraun.

# IV. Carbonsäuren.

**4.5-Endoimino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3), Imidofurazancarbonsäure, β-Fulminursäure** $C_3H_3O_3N_3$ = $HN\langle{HC——C\cdot CO_2H \atop N\cdot O\cdot N}$. *B.* Beim Kochen des Amids (S. 659) mit Barytwasser (Ulpiani, *G.* 42 I, 379). — Krystalle (aus Wasser). F: 196°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. Ist eine starke Säure. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure Isonitrosocyanessigsäure und 4.5-Endonitrosimino-1.2.5-oxdiazolin-carbonsäure-(3).

**Äthylester** $C_5H_7O_3N_3 = HN\langle\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus der Säure (S. 658) beim Sättigen der alkoh. Suspension mit Chlorwasserstoff (ULPIANI, *G.* **42** I, 381). — Nadeln (aus Wasser). F: 103—104°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Geht beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in das Amid (s. u.) über.

**Amid** $C_3H_4O_2N_4 = HN\langle\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CO\cdot NH_2 \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von Furoxandicarbonsäurediamid (S. 617) mit Wasser (ULPIANI, *G.* **42** I, 377). — Krystalle (aus Wasser). F: 175°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Mineralsäuren unverändert; beim Kochen mit Barytwasser entsteht β-Fulminursäure.

**4.5 - Endonitrosimino - 1.2.5 - oxdiazolin - carbonsäure - (3)** $C_3H_2O_4N_4 = ON\cdot N\langle\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben Isonitrosocyanessigsäure beim Behandeln von β-fulminursaurem Natrium mit salpetriger Säure unter Eiskühlung (ULPIANI, *G.* **42** I, 382). — Gelbe Nadeln mit 1 $H_2O$ (aus Wasser). Explodiert bei 133°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

# 29. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2O, 3N).

## I. Oxy-Verbindungen.

**5 (bezw. 3) - Oxy - 3 (bezw. 5) - [3.4 - methylendioxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol** $C_9H_7O_3N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{17}H_{13}O_4N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Oddo, Ferrari, *G.* **45** I, 259). — Krystalle (aus Ligroin). F: 123°.

## II. Oxo-Verbindungen.

### A. Monooxo-Verbindungen.

**5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - [3.4 - methylendioxy - phenyl] - 1.2.4 - triazolin, 3 (bezw. 5) - [3.4 - Methylendioxy - phenyl] - 1.2.4 - triazolon - (5 bezw. 3)** $C_9H_7O_3N_3 = \begin{array}{l} OC{-\!-}NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

**1-Phenyl-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3)** $C_{15}H_{11}O_3N_3 = \begin{array}{l} OC{-\!-\!-\!-}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Diphenylcarbazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 72) mit Piperonal in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Oddo, Ferrari, *G.* **45** I, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, noch schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure sowie in Alkalilaugen. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $C_{15}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Prismen. F: 274° (Zers.). — $C_{15}H_{11}O_3N_3 + 2HCl$. Rosa Nadeln. F: 274° (Zers.).

### B. Dioxo-Verbindungen.

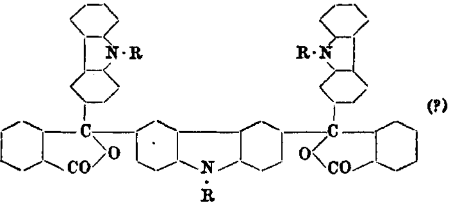
#### 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N_3$.

**3.5-Dioxo-6-[3.4-methylendioxy-styryl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin** („Piperonaläthenyldioxytriazin") $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von verdünnter heißer Alkalilauge auf Piperonylidenbrenztraubensäure-semicarbazon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 757)

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C\begin{array}{c} OC{-}NH{-}CO \\ {=}N{-}NH \end{array}$$

(BOUGAULT, *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 282°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform (B., *A. ch.* [9] **5**, 322). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (B., *A. ch.* [9] **5**, 323). Gibt ein schwer lösliches Natriumsalz (B., *A. ch.* [9] **5**, 344).

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-73}O_4N_3$.




**3.6-Bis-{3-[carbazolyl-(3)]-phthalidyl-(3)}-carbazol** $C_{52}H_{31}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**9-Äthyl-3.6-bis-{3-[9-äthyl-carbazolyl-(3)]-phthalidyl-(3)}-carbazol (?)**, „Tri-[9-äthyl-carbazyl]-di-phthalid" $C_{58}H_{43}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (R = $C_2H_5$). *B.* Neben anderen Produkten beim Umsetzen von N-Äthyl-carbazol mit symm. Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 884, 886). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol und Petroläther). Zersetzt sich oberhalb 235°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig. Schwer löslich in alkoh. Kalilauge, unlöslich in Ammoniak. — Verhalten beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd: C., W. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte dunkelviolett und wird beim Erwärmen grün.

# 30. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 O, 3 N).

**1.8.10-Trioxa-4.5.9-triaza-1.4.5.8.9.10-hexahydro-2.3; 6.7-dibenzo-anthracen** $C_{16}H_{11}O_3N_3$, Formel I.

**10-Oxa-1.8-dithia-4.5.9-triaza-1.4.5.8.9.10-hexahydro-2.3; 6.7-dibenzo-anthracen** („Dibenzthiazoxazin") $C_{16}H_{11}ON_3S_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 2-Isonitroso-

I. II.

sulfazon (S. 320) mit Zinn und ca. 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (CLAASS, *B.* **49**, 362). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol oder durch Sublimation). F: 275—278°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer siedendem Nitrobenzol und siedendem Pyridin. Unlöslich in Salzsäure und Natronlauge.

# 31. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 O, 3 N).

**2.4.6-Tris-[3.4-methylendioxy-phenyl]-1.3.5-triazin** $C_{24}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 793*). *B.* Beim Behandeln einer Benzol-Lösung von „Piperhydramid" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 663) mit Jod und Soda-Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 978; R., *A. ch.* [9] **16**, 120). — Blättchen (aus Pyridin). F: 265° (R.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure + Essigsäure im Rohr auf 125° Piperonylsäure-amidin (*Hptw. Bd. XIX, S. 270*) (R.).

# 32. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom und 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 1 O, 4 N).

## I. Stammkerne.

### A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}ON_4$.

**5′-Methyl-2.5-dihydro-[pyrazolo-3′.4′:3.4-(1.2.5-oxdiazol)], 5′-Methyl-2.5-dihydro-[pyrazolo-3′.4′:3.4-furazan]** $C_4H_6ON_4$ = $HN<\begin{matrix}N=\!=\!=C—NH\\C(CH_3)=C—NH\end{matrix}>O$ bezw. $N<\begin{matrix}NH—C—NH\\C(CH_3)—C—NH\end{matrix}>O$.

**2.2′-Diphenyl-5′-methyl-2.5-dihydro-[pyrazolo-3′.4′:3.4-furazan]** $C_{16}H_{14}ON_4$ = $N<\begin{matrix}N(C_6H_5)—C—N(C_6H_5)\\C(CH_3)—C—NH\end{matrix}>O$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-phenylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Wärme (MICHAELIS, *A.* **385**, 20). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 157°. Löslich in Äther, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure.

**2′-Phenyl-2-p-tolyl-5′-methyl-2.5-dihydro-[pyrazolo-3′.4′:3.4-furazan]** $C_{17}H_{16}ON_4$ = $N<\begin{matrix}N(C_6H_5)—C—N(C_6H_4\cdot CH_3)\\C(CH_3)—C—NH\end{matrix}>O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 1-Phenyl-5-p-tolylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (MICHAELIS, *A.* **385**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther.

### B. Stammkerne $C_nH_{2n-12}ON_4$.

**5-Phenyl-[(1.2.3-triazolo)-4′.5′:3.4-isoxazol]** $C_9H_6ON_4$ = $N<\begin{matrix}N—C=\!=\!=N\\NH—C=C(C_6H_5)\end{matrix}>O$ bezw. desmotrope Formen.

**5.3′-Diphenyl-[(1.2.3-triazolo)-4′.5′:3.4-isoxazol]** $C_{15}H_{10}ON_4$ = $N<\begin{matrix}N(C_6H_5)—C=\!=\!=N\\N—C=C(C_6H_5)\end{matrix}>O$. *B.* Bei Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von 4-Imino-3-phenylimino-5-phenyl-isoxazolidin (S. 322) in Eisessig unter Eiskühlung (WIELAND, GMELIN, *A.* **375**, 304). — Gelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Petroläther. — Verpufft beim Erhitzen auf freier Flamme. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne, mit Phenol-Schwefelsäure eine fuchsinrote Färbung.

**3′-[4-Methoxy-phenyl]-5-phenyl-[(1.2.3-triazolo)-4′.5′:3.4-isoxazol]** $C_{16}H_{12}O_2N_4$ = $N<\begin{matrix}N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)—C=\!=\!=N\\N—C=C(C_6H_5)\end{matrix}>O$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 4-Imino-3-[4-methoxy-phenylimino]-5-phenyl-isoxazolidin (S. 322) in Eisessig mit Natriumnitrit unter Kühlung mit einer Kältemischung (WIELAND, GMELIN, *A.* **375**, 307). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Wird oberhalb 120° rot; Zersetzungspunkt: 141°. Verpufft schwach beim Erhitzen.

# II. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

### 1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

**2'-Oxo-2.3-dihydro-[(1.2-pyrano)-3'.4':5.6-(1.2.3.4-tetrazin)], 2'.3'-Dihydro-[(1.2.3.4-tetrazino)-5'.6':3.4-pyron-(2)]** $C_5H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel.

O—CO—C=N—NH
HC=CH—C=N—NH

**2'.3'-Diphenyl-2'.3'-dihydro-[(1.2.3.4-tetrazino)-5'.6':3.4-pyron-(2)]-oxim** $C_{17}H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus beiden Formen des 2-Oximino-3.4-bis-phenylhydrazono-2.3-dihydro-[1.4-pyrans] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 283) bei der Oxydation mit Eisenchlorid in warmem Alkohol (Peratoner, *G.* **41** II, 655). — Schwarze, grünschimmernde Nädelchen (aus Alkohol). F: 137—138°.

N·OH
O—C—C=N—N·$C_6H_5$
HC=CH—C=N—N·$C_6H_5$

### 2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

**6-Oxo-3-[1.2.3-triazolyl-(4 bezw. 5)]-4.5-benzo-1.2-oxazin** $C_{10}H_6O_2N_4$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

**6-Oxo-3-[1-phenyl-1.2.3-triazolyl-(4 oder 5)]-4.5-benzo-1.2-oxazin** $C_{16}H_{10}O_2N_4$, Formel II oder III. *B.* Entsteht durch freiwillige Wasserabspaltung aus dem amorphen

I. $C_6H_4$<C(=N—O)—CO> mit C—C=CH / N:N·NH     II. … C—C=CH / N:N·N·$C_6H_5$     III. … C=CH / $C_6H_5$·N·N:N

Oxim, das man beim Erwärmen von 1-Phenyl-4(oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3-triazol (S. 94) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge auf 80° erhält (Wolff, *A.* **399**, 281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Auflösen in Natronlauge das Ausgangsmaterial zurück.

## B. Trioxo-Verbindungen.

### 1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

**4.4'-[5-Oxo-tetrahydrofuryliden-(2)]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)], γ.γ-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-butyrolacton** $C_{12}H_{14}O_4N_4$ =

OC—CH————C————HC—CO
HN·N:C·CH₃   O   CH₂   CH₃·C:N·NH·
              OC——CH₂

**4.4'-[5-Oxo-tetrahydrofuryliden-(2)]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)], γ.γ-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-butyrolacton** $C_{24}H_{22}O_4N_4$ =

OC—CH————C————HC—CO
$C_6H_5$·N·N:C·CH₃   O   CH₂   CH₃·C:N·N·$C_6H_5$·
              OC——CH₂

*B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1/2 Mol Bernsteinsäureanhydrid auf 165° (Chatterjee, Das, *Am. Soc.* **41**, 709). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

## 2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4N_4$.

**4.4′-[Phthalidyliden-(3)]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)], 3.3-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-phthalid** $C_{16}H_{14}O_4N_4$ =

OC—CH—C(O<CO>$C_6H_4$)—HC—CO
HN·N:C·CH$_3$ CH$_3$·C:N·NH.

**4.4′-[Phthalidyliden-(3)]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)], 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-phthalid** $C_{28}H_{22}O_4N_4$ =

OC—CH—C(O<CO>$C_6H_4$)—HC—CO
$C_6H_5$·N·N:C·CH$_3$ CH$_3$·C:N·N·$C_6H_5$.

*B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1/2 Mol Phthalsäureanhydrid auf 180° (CHATTERJEE, DAS, *Am. Soc.* **41**, 709; vgl. KNORR, *A.* **238**, 157; SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] **87**, 120). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid auf 120° und nachfolgenden Kochen der hierbei entstandenen gelben Verbindung vom Schmelzpunkt 202—204° mit Wasser (SCH., R., *J. pr.* [2] **87**, 120). — Rote, methanolhaltige Nadeln oder Prismen (aus Methanol), Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 212° (CH., D.), 208—209° (SCH., R.). Unlöslich in kaltem Wasser (CH., D.; SCH., R.), Ligroin und Petroläther (SCH., R.), schwer löslich in heißem Wasser (CH., D.), Äther und Benzol (SCH., R.), ziemlich leicht in Aceton, Eisessig und Essigester in der Wärme (SCH., R.) sowie in Chloroform mit dunkelgoldgelber Farbe (SCH., R.; CH., D.). Unlöslich in sehr verd. Säuren, löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure; löslich in verd. Alkalilaugen, Soda- und Natriumbicarbonat-Lösung mit orangebrauner Farbe (SCH., R.). — Zerfällt beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln in 1-Phenyl-3-methyl-4-phthalidyliden-pyrazolon-(5) (S. 604) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (SCH., R., *J. pr.* [2] **87**, 130). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht das Lacton des 2′.2″-Diphenyl-4-oxy-5′.5″-dimethyl-4-[2-carboxy-phenyl]-[dipyrazolo-3′.4′:2.3;4″.3″:5.6-pyrans] (S. 666) (SCH., R., *J. pr.* [2] **87**, 139). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung (CH., D.). — $Ag_2C_{28}H_{20}O_4N_4$. Rot (SCH., R., *J. pr.* [2] **87**, 128).

# C. Tetraoxo-Verbindungen.

**Tetraoxo-Verbindung** $C_{10}H_6O_5N_4$, Formel I oder II.

I. HN<CO—C(—O—C=N—CO)
OC—NH—C—CO—N—C(CH$_3$)=CH

II. HN<CO—C(—O—C=N—C·CH$_3$)
OC—NH—C—CO—N—CO—CH

**2.8.10(oder 4.8.10)-Trioxo-6-thion-4(oder 2)-methyl-9-thia-1.5.7.12-tetraaza-oktahydro-anthracen** $C_{10}H_6O_3N_4S_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Behandeln von [6-Oxo-

III. HN<CO—C(—S—C=N—CO)
SC—NH—C—CO—N—C(CH$_3$)=CH

IV. HN<CO—C(—S—C=N—C·CH$_3$)
SC—NH—C—CO—N—CO—CH

4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 465) mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung, zum Schluß auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 360). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 140°; F: 164—165°.

# 33. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 O, 4 N).

# I. Stammkerne.

## A. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O_2N_4$.

**Di-benzfurazyl-(5.5′)**, Bisbenzfurazan $C_{12}H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyldichinon-(3.4;3′.4′)-tetraoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 491) in alkal. Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* 103, 2028). — Gelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 244°. Löslich in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

## B. Stammkerne $C_nH_{2n-38}O_2N_4$.

**5.5′-Dibenzhydryl-[bis-(1.3.4-oxdiazolyl)]-(2.2′)** $C_{30}H_{22}O_2N_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C\cdot O\cdot C—C\cdot O\cdot C\cdot CH(C_6H_5)_2$ (N—N, N—N). *B.* Beim Erhitzen von ω.ω′-Bis-[diphenylacetyl]-oxalsäuredihydrazid (Ergw. Bd. IX, S. 282) mit Phosphorpentoxyd auf 150—180° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3122). — Nadeln (aus Benzol). F: 235°. Fast unlöslich in Äther und Alkohol, löslich in heißem Benzol.

**5.5′-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-[bis-(1.3.4-oxdiazolyl)]-(2.2′)** $C_{30}H_{20}O_2N_4Cl_2$ = $(C_6H_5)_2CCl\cdot C\cdot O\cdot C—C\cdot O\cdot C\cdot CCl(C_6H_5)_2$ (N—N, N—N). *B.* Beim Chlorieren der vorangehenden Verbindung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter gleichzeitiger Betrahlung mit ultraviolettem Licht (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3123). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 249°. Kaum löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol, etwas leichter in Xylol. — Beim Schütteln der heißen Xylol-Lösung mit Quecksilber unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit tritt eine grüne Färbung auf, die beim Durchleiten von feuchter Luft wieder verschwindet; Alkohol fällt aus der so behandelten Lösung eine Verbindung $C_{30}H_{22}O_4N_4$ (gelbrot; schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 225—235°), vielleicht 5.5′-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-[bis-(1.3.4-oxdiazolyl)-(2.2′)].

# II. Oxo-Verbindungen.

## A. Monooxo-Verbindungen.

**Lacton des 4-Oxy-5′.5″-dimethyl-4-[2-carboxy-phenyl]-[dipyrazolo-3′.4′:2.3; 4″.3″:5.6-pyrans]** $C_{16}H_{12}O_3N_4$, s. untenstehende Formel (R = H).

**Lacton des 2′.2″-Diphenyl-4-oxy-5′.5″-dimethyl-4-[2-carboxy-phenyl]-[dipyrazolo-3′.4′:2.3; 4″.3″:5.6-pyrans]** $C_{28}H_{20}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel (R = $C_6H_5$). *B.* Beim Erwärmen von 4.4′-[Phthalidyliden-(3)]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 665) mit Essigsäure-

anhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] **87**, 139). — Nadeln (aus Pyridin). F: 261°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, sehr leicht in Chloroform. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, löslich in alkoh. Alkalilaugen unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

# B. Dioxo-Verbindungen.

## 1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

**2.2'-Dipropylmethylen-bis-[1.3.4-oxdiazolon-(5)]** $C_{11}H_{16}O_4N_4$ =
HN—N N—NH
OC·O·C·C(CH₂·C₂H₅)₂·C·O·CO.

**2.2'-Dipropylmethylen-bis-[4-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)]** $C_{23}H_{24}O_4N_4$ =
$C_6H_5$·N—N N—N·$C_6H_5$
OC·O·C·C(CH₂·C₂H₅)₂·C·O·CO. *B.* Beim Erhitzen von Dipropylmalonsäure-bis-phenylhydrazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 69) mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Rohr auf 100° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 231). — Spieße (aus Eisessig). F: 157—158,5°.

## 2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_4$.

**Dioxo-Verbindung** $C_{12}H_{10}O_4N_4$, (Dioxy-difuryl-dihydro-triazolotriazol) Formel I (R = H), bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Furfurol-azin mit Kaliumcyanat in Eisessig (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1335). — Nicht rein erhalten. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191°. Zersetzt sich beim Erwärmen in Lösungsmitteln.

HC·O·C——HC————N<CO>N·R HC——CH
HC——CH R·N<CO>N————CH——C·O·CH
I.

HC·O·C——HC————N<CS>NH HC——CH
HC——CH HN<CS>N————CH——C·O·CH
II.

**N.N'-Diphenylderivat** (Diketo-diphenyl-difuryl-hexahydro-triazolotriazol) $C_{24}H_{18}O_4N_4$, Formel I (R = $C_6H_5$). *B.* Beim Erhitzen von Furfurol-azin mit Phenylisocyanat im Rohr auf 140—150° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1334). — Prismen (aus Isoamylalkohol). F: 257° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

**Verbindung** $C_{12}H_{10}O_2N_4S_2$ (Dimercapto-difuryl-dihydro-triazolotriazol), Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Furfurol-azin mit Kaliumrhodanid in Eisessig (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1335). — Mattgelbe Substanz (aus alkal. Lösung durch Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 154—156°. Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure zersetzt.

# 34. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen und 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 4 O, 4 N).

**Di-benzfurazyl-(5.5')-dioxyd, Bisbenzfurazanoxyd, Bisbenzfuroxan** $C_{12}H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dinitro-benzidin mit überschüssigem Natriumhypochlorit und Natronlauge (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2026). — Gelbe Tafeln (aus Chlorbenzol). F: 211°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, sehr leicht in heißem Pyridin und Tetrachloräthan. — Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin in verd. Natronlauge bei 50° Diphenyldichinon-(3.4;3'.4')-tetraoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 491). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

# 35. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Phosphor.

**P-Phenyl-tetramethylenphosphin** $C_{10}H_{13}P = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>P\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 438). — *B.* Bei der Einw. von Phenyldichlorphosphin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 421) auf Tetramethylen-bis-magnesiumbromid (Ergw. Bd. III/IV, S. 608) in kaltem Äther (GR., KR.; WIERNIK, GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 966). — Charakteristisch riechendes Öl. $Kp_{16-18}$: 132—133° (GR., KR.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (GR., KR.). $D_4^0$: 1,0502; $D_4^{10}$: 1,0429; $D_4^{20}$: 1,0354; $D_4^{30}$: 1,0281; $D_4^{40}$: 1,0208; $n_D^{19,5}$: 1,5894 (GR., KR.). — Reduziert neutrale und schwach salpetersaure Silbernitrat-Lösungen (GR., KR.). Reagiert explosionsartig mit Methyljodid (GR., KR.). Beim Erwärmen mit Äthyljodid auf dem Wasserbad erhält man Äthyl-phenyl-tetramethylen-phosphoniumjodid (GR., KR.). Bei der Einw. von Äthylenbromid oder Isoamyljodid auf dem Wasserbad entstehen gelbliche Öle (GR., KR.). — $C_{10}H_{13}P + HgCl_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 143—144° (Zers.) (GR., KR.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther; sehr leicht löslich in Pyridin.

**Äthyl-phenyl-tetramethylen-phosphoniumhydroxyd** $C_{12}H_{19}OP = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>P(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}P\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von P-Phenyl-tetramethylenphosphin mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 439). Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 122° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

**Propyl-phenyl-tetramethylen-phosphoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OP = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>P(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}P\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 440). Tafeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 153—154° (unkorr.).

**Isopropyl-phenyl-tetramethylen-phosphoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OP = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>P[CH(CH_3)_2](C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}P\cdot I$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 440). Wurde nicht rein erhalten.

**P-Phenyl-pentamethylenphosphin** $C_{11}H_{15}P = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>P\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1477). — *B.* Bei der Einw. von Phenyldichlorphosphin auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (GR., W.). — Charakteristisch riechendes Öl. $Kp_{22-24}$: 154—155°; $Kp_{16-18}$: 143—144°. $D_4^{21,5}$: 1,0306. $n_D^{20}$: 1,5886. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, schwer in Wasser. — Reduziert neutrale oder schwach salpetersaure Silbernitrat-Lösung. Einw. von Tetrachlorkohlenstoff: GR., W. — $C_{11}H_{15}P + HgCl_2$. Niederschlag. F: ca. 172° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in Pyridin.

**Äthyl-phenyl-pentamethylen-phosphoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OP = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>P(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}P\cdot I$. *B.* Beim Kochen von P-Phenyl-pentamethylenphosphin mit Äthyljodid + Alkohol (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1478). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 188° (unkorr.).

**P-p-Tolyl-pentamethylenphosphin** $C_{12}H_{17}P = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>P\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1478). — *B.* Bei der Einw. von p-Tolyl-dichlorphosphin auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid

in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (GR., W.; W., GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 965). — Charakteristisch riechendes Öl. $Kp_{24}$: 167—168° (unkorr.) (GR., W.). $D_4^{20}$: 1,0007; $n_D^{22}$: 1,5729 (GR., W.). — Die Lösung in Ligroin gibt beim Einleiten von Chlor farblose Krystalle, die bei weiterem Einleiten in ein gelbliches Öl übergehen, das bei der Vakuumdestillation 1.5-Dichlor-pentan abspaltet (GR., W.). Gibt ein öliges Jodmethylat (GR., W.). Einw. von Tetrachlorkohlenstoff: GR., W. — $C_{12}H_{17}P + HgCl_2$. Nadeln (aus Pyridin und Alkohol). F: 157° (unkorr.) (GR., W.). Leicht löslich in Pyridin, schwer in heißem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

**Äthyl-p-tolyl-pentamethylen-phosphoniumhydroxyd** $C_{14}H_{23}OP$ = $H_2C\!<\!{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\!>\!P(C_2H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}P\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf P-p-Tolyl-pentamethylenphosphin (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1479). Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 163—164° (unkorr.).

# 36. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Arsen.

**As-Phenyl-tetramethylenarsin** $C_{10}H_{13}As$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 441). — *B.* Bei der Einw. von Phenyldichlorarsin auf Tetramethylen-bis-magnesiumbromid in Äther (GR., KR.). — Öl von schwachem, unangenehmem Geruch. $Kp_{15-16}$: 128,5° (unkorr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. $D_4^0$: 1,2997; $D_4^{10}$: 1,2896; $D_4^{20}$: 1,2794; $D_4^{30}$: 1,2694; $n_D^{17}$: 1,6768. — Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff liefert beim Einleiten von Chlor As-Phenyl-tetramethylenarsindichlorid (s. u.). — $C_{10}H_{13}As + HgCl_2$. Blättchen (aus Chloroform). F: 160—162° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Pyridin, sonst schwer löslich.

**As-Phenyl-tetramethylenarsinoxyd** $C_{10}H_{13}OAs$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As(:O)\cdot C_6H_5$ und Salze vom Typus $C_4H_8As(Ac_2)\cdot C_6H_5$. — As-Phenyl-tetramethylenarsindichlorid $C_4H_8As(Cl_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von As-Phenyl-tetramethylenarsin in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 441). Hygroskopische Krystalle. F: 120,5° (unkorr.). Zersetzt sich beim Lösen in Wasser oder Alkohol.

**Methyl-phenyl-tetramethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{11}H_{17}OAs$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{16}As\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf As-Phenyl-tetramethylenarsin (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 442). Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 135—136° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

**Äthyl-phenyl-tetramethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{12}H_{19}OAs$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}As\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf As-Phenyl-tetramethylenarsin auf dem Wasserbad (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 442). Blaßgelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 85—86° (unkorr.).

**Propyl-phenyl-tetramethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OAs$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}As\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 442). Nadeln (aus n-Propyljodid). F: 123—124° (unkorr.).

**Isopropyl-phenyl-tetramethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OAs$ = ${H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}\!>\!As[CH(CH_3)_2](C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}As\cdot I$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **49**, 442). Blaßgelbes Krystallpulver. F: 113—114° (unkorr.; Zers.).

**Pentamethylenarsin** $C_5H_{11}As = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>AsH$. Bezeichnung als Arsepedin: ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 290.

**As-Methyl-pentamethylenarsin** $C_6H_{13}As = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>As\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch und kryoskopisch in Benzol bestimmt (ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 293). — *B.* Bei der Einw. von Methyldichlorarsin auf Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in Äther unter Abschluß von Luft, zuletzt auf dem Wasserbad (Z., *Bl.* [4] **19**, 152, 291). — Öl von senfölartigem Geruch. $Kp_{760}$: 156°; $Kp_{36}$: 76°; $Kp_{20-22}$: 65°. $D^{18}$: 1,218. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Löst sich nicht in Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung eines Arsenspiegels. Die wäßr. Suspension liefert beim Einleiten von Chlor ein viskoses, hygroskopisches Reaktionsprodukt, das im Vakuum oder beim Erwärmen in Chlormethan und 1.5-Dichlor-pentan zerfällt. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt bei der Einw. von Brom As-Methyl-pentamethylenarsindibromid; reagiert analog mit Jod. Gibt bei der Oxydation an der Luft As-Methylpentamethylenarsinoxyd. Einw. von konz. Salpetersäure: Z. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und alkal. Permanganat-Lösung. Bei 5-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 230° erhält man Arsenwasserstoff, Arsentrijodid und einen Kohlenwasserstoff (Pentan?). — $2C_6H_{13}As + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbes Pulver. F: 163°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

**As-Methyl-pentamethylenarsinoxyd** $C_6H_{13}OAs = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>As(:O)\cdot CH_3$ und Salze vom Typus $C_5H_{10}As(Ac_2)\cdot CH_3$. *B.* As-Methyl-pentamethylenarsinoxyd entsteht bei der Luftoxydation von As-Methyl-pentamethylenarsin (s. o.) (ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 152, 296). *B.* der Salze s. u. — Aromatisch riechende Nadeln. F: ca. 150° (Zers.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien. — As-Methyl-pentamethylenarsindibromid (s. u.) zerfällt im Vakuum oder in der Wärme in Methylbromid und Pentamethylenarsenbromid (S. 671). — As-Methyl-pentamethylenarsindibromid $C_5H_{10}As(Br_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus As-Methyl-pentamethylenarsin bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Z.). Hygroskopische Krystalle. Gibt mit Silbernitrat eine quantitative Fällung von Silberbromid. — As-Methyl-pentamethylenarsindijodid $C_5H_{10}(I_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf As-Methyl-pentamethylenarsin in Petroläther (Z.). Ockergelbes Pulver. F: ca. 120° (Zers.). Die Lösung in Wasser ist gelb. Gibt mit Silbernitrat-Lösung eine Fällung von Silberjodid unter gleichzeitiger Bildung von Methyljodid.

**Dimethyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_7H_{17}OAs = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>As(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Methyljodid auf As-Methylpentamethylenarsin in Äther und nachfolgendem Behandeln des erhaltenen Jodids (s. u.) mit feuchtem Silberoxyd (ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 153, 297, 299). — Sehr hygroskopische Masse. Reagiert stark alkalisch (Z.). Zersetzt sich im Vakuum oder beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser (Z.). Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Jodid in der Hitze: Z. Fällungsreaktionen des Jodids: Z. — Das Jodid zeigt nur geringe Giftwirkung (DAMEL, *Bl.* [4] **19**, 299). — Chlorid $C_7H_{16}As\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle. F: 237° (Zers.) (Z., LANDABURU, *Bl.* [4] **23**, 325). Löslich in Wasser. — Bromid $C_7H_{16}As\cdot Br$. Hygroskopische Masse. F: 277° bis 280° (Zers.) (Z., L.). — Jodid $C_7H_{16}As\cdot I$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (Z.). Zerfällt in Wasser oder beim Erhitzen in die Komponenten. Gibt mit Silbernitrat eine Fällung von Silberjodid. — Sulfat $(C_7H_{16}As)_2SO_4$. Hygroskopische Masse. F: 232° (Zers.) (Z., L.). Löslich in Wasser. Gibt mit Bariumchlorid einen Niederschlag. — Nitrat $C_7H_{16}As\cdot NO_3$. Gelbliche hygroskopische Masse. F: ca. 260° (Z., L.). — Dicarbonat $C_7H_{16}As\cdot HCO_3$. Hygroskopische Masse. F: 156—157° (Zers.) (Z., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 258° (Z.). Schwer löslich in Wasser.

**As-Phenyl-pentamethylenarsin** $C_{11}H_{15}As = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>As\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1480). — *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus 1.5-Dibrom-pentan und Phenyldichlorarsin in Äther in Gegenwart von Essigester, zuletzt auf dem Wasserbad (GR., W.; W., GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 965). Bei der Einw. von Phenyldichlorarsin auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (GR., W.). — Ziemlich dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Mischbar mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. $Kp_{18-20}$: 153—154° (GR., W.). $D_4^{20}$: 1,2480 (GR., W.). $n_D^{21}$: 1,5944 (GR., W.). — Die

Lösung in Tetrachlorkohlenstoff liefert beim Einleiten von Chlor in der Kälte As-Phenyl-pentamethylenarsindichlorid (s. u.) (GR., W.). Einw. von Brom oder Jod: GR., W. Gibt mit festem Quecksilberacetat eine zersetzliche Verbindung [Nadeln; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln] (GR., W.). — $C_{11}H_{15}As + HgCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in verd. Alkohol (GR., W.). Beim Umsetzen des mit Quecksilberacetat erhaltenen Reaktionsprodukts (s. o.) mit Calciumchlorid in verd. Methanol (GR., W.). Nadeln (aus Chloroform). F: 201,5—202° (unkorr.). Schwer löslich.

**As-Phenyl-pentamethylenarsinoxyd** $C_{11}H_{15}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(:O)\cdot C_6H_5$ und Salze vom Typus $C_5H_{10}As(Ac_2)\cdot C_6H_5$. — As-Phenyl-pentamethylenarsin-dichlorid $C_5H_{10}As(Cl_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von As-Phenyl-pentamethylenarsin in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1480). Prismen oder Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 138—139° (unkorr.). Zersetzt sich an feuchter Luft sowie beim Lösen in Wasser oder Alkohol. Beim Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 150° und anschließenden Destillieren im Vakuum erhält man 1.5-Dichlor-pentan und nicht näher untersuchte Arsenverbindungen.

**Methyl-phenyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{12}H_{19}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}As\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von As-Phenyl-pentamethylenarsin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1482). Blättchen (aus Alkohol + Ligroin). F: 179,5° (unkorr.; geringe Gelbfärbung).

**Äthyl-phenyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}As\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1482). Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 185° (unkorr.).

**Propyl-phenyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{14}H_{23}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}As\cdot I$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1482). Krystalle (aus Alkohol + Ligroin), F: 137—138° (unkorr.; Gelbfärbung).

**Isopropyl-phenyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{14}H_{23}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As[CH(CH_3)_2](C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}As\cdot I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1482). Krystalle (aus Alkohol + Ligroin).

**Butyl-phenyl-pentamethylen-arsoniumhydroxyd** $C_{15}H_{25}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{24}As\cdot I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1482). Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 140° (unkorr.).

**As-p-Tolyl-pentamethylenarsin** $C_{12}H_{17}As = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1483). — *B.* Analog As-Phenyl-pentamethylenarsin (S. 670) (GR., W.). — Unangenehm riechendes Öl. $Kp_{50}$: 177—178°; $Kp_{20}$: 162—163°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Wasser. $D_4^{20}$: 1,2174. $n_D^{20}$: 1,5948. — $C_{12}H_{17}As + HgCl_2$. Nadeln oder Stäbchen (aus Chloroform). F: 175° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Pyridin, sonst sehr schwer löslich.

**As-p-Tolyl-pentamethylenarsinoxyd** $C_{12}H_{17}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As(:O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ und Salze vom Typus $C_5H_{10}As(Ac_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — As-p-Tolyl-pentamethylenarsindichlorid $C_5H_{10}As(Cl_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von As-p-Tolyl-pentamethylenarsin in kaltem Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1481). Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 134° (unkorr.).

**Pentamethylenhydroxyarsin, Pentamethylenarsenhydroxyd** $C_5H_{11}OAs = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}As\cdot OH$ und Salze vom Typus $C_5H_{10}As\cdot Ac$. — Pentamethylenbromarsin, Pentamethylenarsenbromid $C_5H_{10}As\cdot Br$. *B.* Bei der Zersetzung von As-Methyl-pentamethylenarsindibromid (S. 670) im Vakuum oder in der Wärme (ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 295). Rötliches Öl. Gibt mit Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag von Silberbromid.

**As-Phenyl-α-methyl-pentamethylenarsin** $C_{12}H_{17}As$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>As\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenyldichlorarsin auf die GRIGNARD-Verbindung des 1.5-Dibromhexans in Äther (WIERNIK, GRÜTTNER, GRÜTTNER, D.R.P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 966). — Ziemlich dickflüssiges Öl von charakteristischem Geruch. $Kp_{30}$: 156—160°. $D_4^0$: 1,1957; $D_4^{20}$: 1,1805. $n_D^{19}$: 1,5728.

**Arsenabenzol** $C_5H_5As$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Arsedin: ZAPPI, *Bl.* [4] **19**, 290.

**4.4′-Diamino-2.2′-arseno-stilben** $C_{14}H_{12}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 4.4′-Diamino-stilben-dicarbonsäure-(2.2′), Ergw. Bd. XV/XVI, S. 490.

# 37. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff und Arsen.

**10-Oxy-9.10-dihydro-phenarsazin** $C_{12}H_{10}ONAs$, s. nebenstehende Formel, und Salze vom Typus $C_6H_4<\begin{smallmatrix}As(Ac)\\ NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Das Chlorid bezw. Bromid entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin mit Arsentrichlorid bezw. Arsentribromid; die freie, nicht näher beschriebene Verbindung erhält man beim Kochen des Chlorids mit Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 843; vgl. a. M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe [Braunschweig 1935], S. 226). — Das Chlorid gibt bei der Zinkstaubdestillation Carbazol (B. & Co.). — Verwendung des Chlorids als Kampfstoff (Adamsit): J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl. [Leipzig 1938], S. 338; R. HANSLIAN, Der Chemische Krieg, 2. Aufl. [Berlin 1927], S. 58, 239; SARTORI. — Physiologische Wirkung des Chlorids: MEYER; O. MUNTSCH, Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfstofferkrankungen, 4. Aufl. [Leipzig 1936], S. 102. — **Chlorid**, 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, „Diphenylaminarsinchlorid" $C_6H_4<\begin{smallmatrix}AsCl\\ NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$. Gelbe Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 196° (B. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — **Bromid**, 10-Brom-9.10-dihydro-phenarsazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}AsBr\\ NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$. Gelbe Krystalle (B. & Co.).

**10-Oxy-3.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin** $C_{14}H_{14}ONAs$, s. nebenstehende Formel, und Salze vom Typus $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}As(Ac)\\ NH\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot CH_3$. — **Chlorid**, 10-Chlor-3.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}AsCl\\ NH\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Verschmelzen von Di-p-tolylamin mit Arsentrichlorid bei 180—190° (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* **1915** I, 72, *Frdl.* **12**, 843). Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 260°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

**10-Oxy-9.10-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenarsazin** $C_{20}H_{14}ONAs$, s. nebenstehende Formel, und Salze vom Typus $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}As(Ac)\\ NH\end{smallmatrix}>C_{10}H_6$. — **Chlorid**, 10-Chlor-9.10-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenarsazin $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}AsCl\\ NH\end{smallmatrix}>C_{10}H_6$. *B.* Beim Verschmelzen von α.α-Dinaphthylamin mit Arsentrichlorid bei 210° (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 843). Grünbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 300°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in viel kalter konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb. Beim Destillieren mit Kupferpulver erhält man 1.2;7.8-Dibenzo-carbazol *(Hptw. Bd. XX, S. 526).*

10 - Oxy - 9.10 - dihydro - 3.4;5.6 - dibenzo - phenarsazin $C_{20}H_{14}ONAs$, s. nebenstehende Formel, und Salze vom Typus $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{As(Ac)}{NH}>C_{10}H_6$. — Chlorid, 10-Chlor-9.10-dihydro-3.4;5.6-dibenzo-phenarsazin $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{AsCl}{NH}>C_{10}H_6$. *B.* Beim Verschmelzen von β.β-Dinaphthylamin mit Arsentrichlorid bei 200° (Bayer & Co., D. R. P. 281049; *C.* 1915 I, 72; *Frdl.* 12, 843). Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° zu einem rotbraunen Öl. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot. Beim Destillieren über Kupferpulver erhält man 3.4; 5.6-Dibenzo-carbazol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 183).

3.6.10 - Trioxy - 9.10 - dihydro-phenarsazin $C_{12}H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel, und Salze vom Typus $HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{As(Ac)}{NH}>C_6H_3\cdot OH$. — Chlorid, 10-Chlor-3.6-dioxy-9.10-dihydro-phenarsazin $HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{AsCl}{NH}>C_6H_3\cdot OH$. *B.* Man verschmilzt 4.4′-Dioxy-diphenylamin mit Arsentrichlorid (Bayer & Co., D. R. P. 281049; *C.* 1915 I, 72; *Frdl.* 12, 843). Grünlichgraues, krystallinisches Pulver.

# 38. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Antimon.

**Sb-Phenyl-tetramethylenstibin** $C_{10}H_{13}Sb = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>Sb\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenyldichlorstibin auf Tetramethylen-bis-magnesiumbromid in kaltem Äther unter Luftausschluß (Grüttner, Krause, *B.* 49, 442). — Öl von unangenehmem Geruch. $Kp_{20-22}$: 156—158° (unkorr.). $n_D^{20}$: 1,6313. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt beim Einleiten von Chlor Sb-Phenyl-tetramethylenstibindichlorid (s. u.).

**Sb-Phenyl-tetramethylenstibinoxyd** $C_{10}H_{13}OSb = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>Sb(:O)\cdot C_6H_5$ und Salze vom Typus $C_4H_8Sb(Ac_2)\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht des Dibromids (s. u.) ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (Grüttner, Krause, *B.* 49, 443). — *B.* Die Dihalogenide entstehen bei der Einw. von Halogen auf Sb-Phenyl-tetramethylenstibin in Tetrachlorkohlenstoff (Gr., Kr.). — Sb-Phenyl-tetramethylenstibindichlorid $C_4H_8Sb(Cl_2)\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 150° (unkorr.). — Sb-Phenyl-tetramethylenstibindibromid $C_4H_8Sb(Br_2)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 149° (unkorr.).

**Sb-Phenyl-pentamethylenstibin** $C_{11}H_{15}Sb = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>Sb\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Grüttner, Wiernik, *B.* 48, 1484). — *B.* Analog Sb-Phenyl-tetramethylenstibin (s. o.) (Gr., W.; W., Gr., Gr., D. R. P. 313876; *C.* 1919 IV, 738; *Frdl.* 13, 966). — Dickflüssiges Öl von schwachem, unangenehmem Geruch. $Kp_{18-20}$: 169—171° (unkorr.) (Gr., W.). $D_4^{20}$: 1,4966; $n_D^{20}$: 1,6203 (Gr., W.). Mischbar mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (Gr., W.). — Oxydiert sich an der Luft zu Sb-Phenyl-pentamethylenstibinoxyd (Gr., W.). Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt beim Einleiten von Chlor Sb-Phenyl-pentamethylenstibindichlorid (Gr., W.).

**Sb-Phenyl-pentamethylenstibinoxyd** $C_{11}H_{15}OSb = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>Sb(:O)\cdot C_6H_5$ und Salze vom Typus $C_5H_{10}Sb(Ac_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Sb-Phenyl-pentamethylenstibinoxyd entsteht bei der Oxydation von Sb-Phenyl-pentamethylenstibin an der Luft (Grüttner, Wiernik, *B.* 48, 1484). — Niederschlag (aus Alkohol + Petroläther). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Sb-Phenyl-pentamethylenstibindichlorid $C_5H_{10}Sb(Cl_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Sb-Phenyl-pentamethylenstibin in Tetrachlorkohlenstoff (Gr., W.). Krystallaggregate (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 141—142° (unkorr.).

# 39. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Wismut.

**Bi-Äthyl-pentamethylenbismutin, Äthyl-pentamethylen-wismut** $C_7H_{15}Bi = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>Bi\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Pentamethylen-bis-magnesiumbromid mit Äthylwismutdibromid in Äther im Wasserstoffstrom (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* 48, 1485; W., GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* 1919 IV, 738; *Frdl.* 13, 966). — Dickes, unangenehm riechendes Öl. $Kp_{18-20}$: 108—112°. Ist schwerer als Wasser. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft und entflammt in sehr feiner Verteilung.

# 40. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Silicium.

**Dimethyl-pentamethylen-monosilan, Dimethyl-pentamethylen-silicium** $C_7H_{16}Si = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>Si(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Pentamethylensiliciumdichlorid (s. u.) in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (BYGDÉN, *B.* 48, 1240). — Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruch. $Kp_{758}$: 133—134° (korr.). $D_4^0$: 0,8210; $D_4^{10,6}$: 0,8120; $D_4^{20}$: 0,8039; $D_4^{29,6}$: 0,7955. $n_\alpha^{20}$: 1,4368; $n_D^{20}$: 1,4394; $n_\beta^{20}$: 1,4457; $n_\gamma^{20}$: 1,4510. — Ist leicht entzündlich.

**Pentamethylenmonosilanon, Pentamethylensiliciumoxyd, Pentamethylensilicon** $[C_5H_{10}OSi]_x = \left[H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>SiO\right]_x$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf Pentamethylensiliciumdichlorid (BYGDÉN, *B.* 48, 1239). — Viscose Masse. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Die äther. Lösung liefert nach dem Verdampfen des Äthers ein zähflüssiges Produkt, das an der Luft zu einer gelbbraunen, harten Masse zusammenschrumpft.

**Pentamethylendichlormonosilan, Pentamethylensiliciumdichlorid** $C_5H_{10}Cl_2Si = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>SiCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid in Äther, zuletzt in der Siedehitze (BYGDÉN, *B.* 48, 1238). — Stechend riechende Flüssigkeit. $Kp_{764}$: 169,5—170,5° (korr.). $D_4^0$: 1,1779; $D_4^{10,1}$: 1,1668; $D_4^{20}$: 1,1560; $D_4^{30,1}$: 1,1453. $n_\alpha^{20,3}$: 1,4670; $n_D^{20,3}$: 1,4697; $n_\beta^{20,3}$: 1,4763; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4819. — Brennt mit leuchtender, grüngesäumter Flamme. Beim Behandeln mit Wasser erhält man Pentamethylensilicon (s. oben).

# 41. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Zinn.

**Dimethyl-pentamethylen-stannan, Dimethyl-pentamethylen-zinn** $C_7H_{16}Sn = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>Sn(CH_3)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, KRAUSE, WIERNIK, *B.* 50, 1555). — *B.* Bei der Einw. von Dimethylzinndijodid (Ergw. Bd. III/IV, S. 587) auf Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in Äther, zuletzt in der Siedehitze (GR., KR., W.). — Terpenartig riechende, bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{13}$: 66° (unkorr.); $Kp_{15}$: 63° (unkorr.). $D_4^{23,1}$: 1,3357; $D_4^{25,5}$: 1,3334. $n_\alpha^{23}$: 1,4986; $n_D^{23}$: 1,5024; $n_\beta^{23}$: 1,5118; $n_\gamma^{23}$: 1,5199. — Zersetzt sich allmählich an der Luft. Gibt bei der Einw. von Brom in kaltem Essigester das Bromid des Dimethyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 586).

**Diäthyl-pentamethylen-stannan, Diäthyl-pentamethylen-zinn** $C_9H_{20}Sn = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>Sn(C_2H_5)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, KRAUSE, WIERNIK, *B.* 50, 1552). — *B.* Bei der Einw. von Diäthylzinndibromid (Ergw. Bd. III/IV, S. 587) auf Pentamethylen-bis-magnesiumchlorid in Äther, zuletzt in

der Siedehitze (GR., KR., W.; W., GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* 1919 IV, 738; *Frdl.* 13, 966). — Dünnflüssiges, terpenartig riechendes Öl. $Kp_{14}$: 95° (unkorr.) (GR., KR., W.). $D_4^{21,5}$: 1,2681; $D_4^{19,9}$: 1,2693 (GR., KR., W.). $n_\alpha^{19,9}$: 1,5030; $n_D^{19,9}$: 1,5067; $n_\beta^{19,9}$: 1,5159; $n_\gamma^{19,9}$: 1,5236 (GR., KR., W.). Brechungsindices bei 33,5°: GR., KR., W. — Zersetzt sich allmählich an der Luft (GR., KR., W.). Gibt bei der Einw. von Brom in kaltem Essigester das Bromid des Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-zinnhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 587) (GR., KR., W.).

# 42. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Blei.

**Diäthyl-pentamethylen-plumban, Diäthyl-pentamethylen-blei** $C_9H_{20}Pb$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>Pb(C_2H_5)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* 49, 2671). — *B.* Bei der Einw. von Diäthylbleidichlorid (Ergw. Bd. III/IV, S. 599) auf Pentamethylen-bis-magnesiumhalogenid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (GR., KR.; WIERNIK, GR., GR., D. R. P. 313876; *C.* 1919 IV, 738; *Frdl.* 13, 966). — Dünnflüssiges Öl von lindenblütenartigem Geruch. $Kp_{13,5}$: 111° (unkorr.) (GR., KR., *B.* 49, 2671). $D_4^{20}$: 1,6866; $n_\alpha^{20}$: 1,5437; $n_D^{20}$: 1,5484 (GR., KR., *B.* 49, 2671; *A.* 415, 360; W., GR., GR., D.R.P. 313876). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln (GR., KR., *B.* 49, 2671). — Verharzt allmählich an der Luft (GR., KR., *B.* 49, 2671). Die Lösung in Essigester liefert beim Einleiten von Chlor bei —75° ein schweres Öl (vielleicht Diäthyl-[ε-chlor-n-amyl]-bleichlorid), das bei weiterem Einleiten von Chlor in Äthyl-[ε-chlor-n-amyl]-bleidichlorid (Ergw. Bd. III/IV, S. 601) übergeht (GR., KR., *B.* 49, 2673). Bei der Einw. von Brom in Äther bei —75° erhält man Diäthyl-[ε-brom-n-amyl]-bleibromid (Ergw. Bd. III/IV, S. 598) (GR., KR., *B.* 49, 2671).

# 43. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Quecksilber.

**Quecksilber-pentamethylen (?), Pentamethylenquecksilber (?)** $C_5H_{10}Hg(?)$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>Hg(?)$. Zur Konstitution vgl. HILPERT, GRÜTTNER, *B.* 47, 189; vgl. dagegen v. BRAUN, *B.* 46, 1792; 47, 490. — *B.* Neben seinen Polymeren (s. u.) bei 20-stdg. Schütteln von 1.5-Dibrom-pentan mit 1%igem Natriumamalgam in Benzol bei Gegenwart von wenig Essigester in der Druckflasche bei 75° (H., GR.). — Doppelbrechende Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 120° (unkorr.) (H., GR.). Leicht löslich in Benzol, kaltem Äther und Petroläther, schwer in Wasser (H., GR.). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff: H., GR. — Bei der Einw. von Halogenen oder Quecksilberhalogeniden erhält man Pentamethylen-bis-quecksilberhalogenid (Ergw. Bd. III/IV, S. 613) und 1.5-Dihalogenpentan (H., GR.).

**Tetrameres Quecksilberpentamethylen(?)** $(C_5H_{10}Hg)_4(?)$. *B.* s. o. bei der monomeren Verbindung. — Krystallpulver (aus Äther oder Benzol + Äther). F: 41° (unkorr.) (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* 47, 192). Zersetzt sich zwischen 120 und 124°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Äther und Petroläther. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: H., GR. — Reagiert mit Halogenen oder Quecksilberhalogeniden wie das Monomere (s. o.).

**Hexameres Quecksilberpentamethylen(?)** $(C_5H_{10}Hg)_6(?)$ *B.* s. o. bei der monomeren Verbindung. — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: HILPERT, GRÜTTNER, *B.* 47, 194. — Reagiert mit Halogenen oder Quecksilberhalogeniden bei niederer Temperatur wie das Monomere (s. o.); bei höhererer Temperatur erhält man bei der Einw. von Halogenen nur 1.5-Dihalogen-pentan.

# 44. Verbindungen mit cyclisch gebundenem Jod.

**[Diphenylen-(2.2')]-jodoniumhydroxyd** $C_{12}H_9OI$, s. nebenstehende Formel (*S. 812*). *B.* Das Jodid entsteht aus 2.2'-Dijodoso-diphenyl (Ergw. Bd. V, S. 273) durch mehrmonatige Einw. von Wasser und nachfolgende Behandlung mit Schwefeldioxyd oder aus Diphenylen-2.2'-bis-jodidchlorid bei mehrmonatiger Einw. von Wasser; beim Behandeln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man eine Lösung der freien Base (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **21** II, 619; *G.* **43** I, 29). — Chlorid. F: 253—257° (M., CERASOLI, *R. A. L.* [5] **19** II, 311; *G.* **42** I, 106). — Jodid $C_{12}H_8I\cdot I$. F: 210—212° (M., *R. A. L.* [5] **21** II, 620; *G.* **43** I, 29).

I
OH

**[5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')]-jodoniumhydroxyd** $C_{14}H_{13}OI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Zinn und Salzsäure, diazotiert das entstandene, nicht näher beschriebene 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl (F: 80—81°), läßt auf die erhaltene Bisdiazo-Verbindung Kaliumjodid-Lösung einwirken und behandelt das entstandene Jodid (s. u.) mit feuchtem Silberoxyd (MASCARELLI, CERASOLI, *R. A. L.* [5] **19** II, 309, 310; *G.* **42** I, 102, 104). — Ist nur in wäßr. Lösung bekannt. Die wäßr. Lösung der freien Base reagiert stark alkalisch. — Chlorid. Krystallines Pulver. F: 290°. Sehr schwer löslich in Wasser. Bräunt sich am Licht. — Bromid. Niederschlag. F: 281°. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird am Licht gelb. — Jodid. Gelblicher Niederschlag. F: 246°. Noch schwerer löslich als das Chlorid und das Jodid. — Oxalat $[C_{14}H_{12}I\cdot O\cdot CO-]_2$. Nadeln. F: 228°. Leicht löslich in siedendem Wasser. Wird allmählich gelb.

$CH_3$ $CH_3$
I
OH

# Register.

*Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.*

## A.


Acenaphthophenazinazin 119.
Acenaphthylenochinoxalinochinoxalin 119.
Acet- s. a. Aceto-, Acetyl-.
Acetamino-acetaminophenylbenztriazol 100.
— acetylanthranil 424.
— acetylnaphthsultam 401.
— acetylphenthiazim 416.
— benzthiazol 271.
— chinolincarbonsäure, Anhydrid 593.
— gnoskopin 561.
— isophthalsäure, Anhydrid 388.
— methoxyiminobenzthiazolin 431.
Acetaminomethyl-acetylbenztriazol 102, 103.
— benztriazol 102.
— isophthalsäure, Anhydrid 389.
— phenthiazin 404.
— phenthiazinoxyd 404.
— pyridinochinazolon 52.
Acetamino-naphthsultam 401.
— nitrophenylbenztriazol 100.
— oxomethylbenzooxazin 424.
— oxyacetiminobenzthiazolin 430.
— phenazthioniumhydroxyd 404.
— phenoxazim 410.
— phenoxazin 406.
— phenoxazon 421.
— phenselenazin 405.
— phenthiazim 411.
— phenthiazin 406.
— phenylacetaminobenztriazol 100.
— phenylbenztriazol 100.
— terephthalsäure, Anhydrid 388.
Aceto-guanamid 65.
— guanamin 66.
— guanid 66.
Aceton-berberin 539.
— pyrrol 117.
Acetonyldesoxy-berberin 539.
— epiberberin 539.
Acetophenonoximcarbonsäure, Anhydrid 282.
Acetothialdin 442.
Acetoxyphenoxykaffein 168.
Acetoxyphenyl-acetoxyphenyltriazol 35.
— benztriazol 29.
— dihydroindolopyron 360.
— methoxyacetoxyphenyltriazol 36.
— methoxyphenylisoxazolin 258.
— methoxyphenyltriazol 35.
— methylendioxyphenyltriazol 660.
— nitrophenyltriazol 31.
— pyrazolcarbonsäureessigsäure, Anhydrid 613.
— styryltriazol 32.
— tolyltriazol 31.
Acetoxy-pyridinochinoxalin 32.
— triphenyldihydrofuranopyridin 255.
Acetyl-acetaminomethylbenztriazol 102, 103.
— acetaminonaphthsultam 401.
— acetaminophenthiazim 416.
— anthranil 282.
— anthranilcarbonsäure 388.
— anthranilsäure, Anhydrid 282.
— benzalisoxazolon 337.
— benzisoxazolon 269.
— benzophenoxazin 240.
— benzoxazoloncarbonsäuremethylester 387.
— benzthiazolindioxyd 210, 277.
— bisacetaminonaphthsultam 410.
— bisdimethylaminophenthiazin 415.
— bromnaphthotriazol 19.
— dichlornaphthsultam 221.
— diphenyltriazol 22.
— ditolyltriazol 22.
Acetylendiurein 131.
Acetylen-diureindicarbonsäure 187.
— harnstoff 131.
Acety-furfurylidenisoxazolon 528.
— furylisoxazolin 525.
— homochelidonin 510.
— indoxylzimtsäure 360.
— leukomethylenblau 415.
— methylbenztriazol 12.
— methylendioxycinnamoylindolizin 529.
— naphthooxazolon 288.
— naphthsultam 220.
— nitrophenylbenzoylthiazolidon 339.
— oxazinylidenpropionaldehyd 319.
Acetyloxo-acetoxynaphthyldihydrobenzooxazin 361.
— acetoxyphenyldihydrobenzooxazin 357, 358.
— bromoxyphenyldihydrobenzooxazin 357.
— chlorphenyldihydrobenzooxazin 291.
— dibromacetoxyphenyldihydrobenzooxazin 357.
— dibromoxyphenyldihydrobenzooxazin 357.
— dimethoxyphenyldihydrobenzooxazin 367.
— dimethylaminophenyldihydrobenzooxazin 425.
— dioxyphenyldihydrobenzooxazin 367.
— methoxyacetoxyphenyldihydrobenzooxazin 367.
— methoxyphenyldihydrobenzooxazin 357, 358.
— methylendioxyphenyldihydrobenzooxazin 552.
— nitrophenyldihydrobenzooxazin 291.
— phenyldihydrobenzooxazin 291.
— tolyldihydrobenzooxazin 292, 293.
Acetyl-phenselenazin 231.
— saccharin 268.
— salicoyltheobromin 140.

Acetyl-tetrachloranthranilsäureformalid 273.
— tetrachloroxodihydrobenzooxazin 273.
— theobromin 139.
— theophyllin 139.
— toluidinobenzolazophenylthiazol 440.
— toluidinophenylbenzylthiazol 408.
— toluidinophenylthiazol 400.
— trichlormethylbistribrommethyldioxaazacycloheptanon 524.
— tristrichlormethyldioxaazacycloheptanon 523.
Acridylpyronin 422.
Adamsit 672.
Adenin 126.
Äthenyl- s. a. Vinyl-.
Äthenyl-aminobenzaldoxim 575.
— benzamidoxim 574.
— diaminobenztriazol 192.
Äthoxalyl-anthranil 388.
— anthranilsäure, Anhydrid 388.
Äthoxy-acetoxydimethyldihydroharnsäure 177.
— äthyltheobromin 168.
— anhydrokryptopin A 512.
— anhydrokryptopin B 512.
— benzisothiazoldioxyd 249.
— desoxyberberin 514.
— desoxyepiberberin 517.
— dimethyläthylxanthin 168.
— dimethylhydurilsäure 180.
— dimethylisoharnsäure 171.
— hydurilsäure 179.
— kaffein 167.
Äthoxymercapto-oxophenäthylthiazolidin 311.
— oxophenyloxazolidin 303.
— oxophenyltetrahydrothiazin 312.
— oxophenylthiazolidin 310.
— phenäthylthiazolidon 311.
— phenyloxazolidon 303.
— phenylthiazolidon 310.
Äthoxy-methyldiazabenzoindolizin 32.
— methylendioxymethyldimethoxyvinylphenyldihydroisochinolin 512.
— methylphenyltriazolon 80.
— methylpyrazochinazolin 32.
— methylsulfonphenyltriazol 34.
— methyltriazaindolizin 121.
— oxdiazolcarbonsäureäthylester vgl. 618.
— phenyldiazabenzoindolizin 32.
Äthoxyphenyl-dioxothiazolidin 308.
— iminooximinophenylisoxazolidin 279.
— iminophenylthiodiazolin 609.
— isoxazolonimid 355.
— naphthotriazol 18.
— oxalylbiguanid 79.
— pseudothiohydantoin 304, 309.
— pyrazochinazolin 32.
— thiuret 527.
— triazolon 80.
Äthoxy-tetramethylhydurilsäure 180.
— trimethylisoharnsäure 171.
— trimethylxanthin 167.
Äthyl-äthoxyphenylpseudothiohydantoin 309.
— äthoxytheobromin 168.
— aminoformylglykolsäure, Lactam 302.
— anhydrokryptopinjodäthylat 493.
— benzalrhodanin 335.
— benzyldihydroberberin 508.
— benzylmorpholin 204.
— berberin 518.
— bisäthylcarbazolylphthalidylcarbazol 661.
— carboxymethylmercaptooxomethyldihydropurin 166.
— chelalbin 499.
— chlorphenylpseudothiohydantoin 306.
— chlortheobromin 140.
— cyantetrazol 184.
— desoxyberberin 493.
Äthyldihydro-berberin 493.
— chelerythrin 499.
— desoxyberberin 478.
— isoanhydrokryptopinbromid 493.
— oxazin 206.
Äthyldimethoxymethylendioxy-berbiniumhydroxyd 472, 473, 474.
— desdihydroberbin 465.
— didehydrodesdihydroberbin 471.
Äthyl-dioxobenzyltetrahydrotriazin 69.
— dioxomethyltetrahydropurin 142.
— dioxooxazolidin 302.
— dioxophenylhexahydrotriazin 68.
— dioxotetrahydropurin 142.
— dioxydihydroharnsäure 178.
— dioxymethylpurin 142.
— dioxypurin 142.
Äthyl-diphenylisoxazol 239.
— diphenyltriazol 21.
Äthylenbis-äthylbarbitursäure 164.
— äthylpseudothiohydantoin 305.
— anisalrhodanin 366.
— benzalrhodanin 336.
— cinnamalrhodanin 338.
— dimethylaminobenzalrhodanin 428.
— nitrobenzalrhodanin 336.
— oxybenzalrhodanin 366.
— propylbarbitursäure 164.
— vanillalrhodanin 372.
Äthylenblau 414.
Äthylendioxy-dibenzophenazin 628.
— phenanthrenochinoxalin 628.
— phenanthrophenazin 628.
Äthylen-dirhodanin 311.
— isoharnstoff 259.
Äthyl-harnsäure 156.
— harnsäureglykol 178.
— hydrohydrastinin 445.
Äthyliden-bismethylisoxazolon 631.
— imin, trimeres 3.
Äthyl-imidazylmethylbutyrolacton 587.
— isatosäureanhydrid 320.
— kaffolid 656.
Äthylmercapto-aminopyrimidinaldehyd, Anhydrid 28.
— diphenyltriazolon 82.
— oxodihydropyrrolopyrimidin 83.
— oxopiperidinooxazolidin 303.
— phenyltriazolon 81.
— piperidinooxazolidon 303.
Äthylmethoxy-phenylpseudothiohydantoin 308, 309.
— theobromin 168.
Äthylmethylendioxy-dihydroisochinoliniumhydroxyd 448.
— phenyltetrahydroisochinolin 451.
— tetrahydroisochinolin 444.
Äthyl-methylosotriazolcarbonsäure 87.
— methylpyridinochinazolon 51.
— methylrhodaninessigsäure 391.
— methyltriazol 5.
— methyltriazolcarbonsäure 87.
— morpholin 203.
— naphthooxazolon 288.
— nitromethylphenylpseudothiohydantoin 307.

Äthyl-nitrophenylpseudothiohydantoin 306.
— norhydrastinin 448.
— norhydrohydrastinin 444.
— oxodimethyldihydropurin 129.
— oxomethyldihydrodiazabenzoindolizin 49.
— oxomethyldihydropurin 128.
— oxophenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
Äthyloxothion-benzaloxazolidin 334.
— methyltetrahydropurin 143.
— methylthiazolidylessigsäure 391.
— oxazolidin 302.
— thiazolidylessigsäure 390.
Äthyloxy-carboxymethylmercaptomethylpurin 166.
— dihydroberberin 535.
— dimethylpurin 129.
— hydantoincarbonsäureamid 656.
— mercaptomethylpurin 143.
— methylpurin 128.
Äthylpentamethylen-bismutin 674.
— glykoloylthioharnstoff 303.
— wismut 674.
Äthylphenyl-äthylsulfontriazolon 81.
— dioxotriazolidin 58.
— isoxazolon 283.
— methylsulfontriazolon 81.
— norhydrohydrastinin 451.
— pentamethylenarsoniumhydroxyd 671.
— pentamethylenphosphoniumhydroxyd 668.
— rhodanin 313.
— tetramethylenarsoniumhydroxyd 669.
— tetramethylenphosphoniumhydroxyd 668.
— urazol 58.
Äthyl-pseudothiohydantoin 304.
— rhodanin 309, 313.
— rhodaninessigsäure 390.
— rhodaninessigsäureamid 391.
— rhodaninsäure 313.
— saccharin 249.
— sulfonäthylphenyltriazolon 81.
— sulfonphenyltriazolon 81.
— tetrahydroberberin 471, 478.
— tetrahydroberberiniumhydroxyd 474; s. a. Canadinhydroxyäthylat.
Äthyl-tetrazol 108.
— tetrazolcarbonsäure 184.
— tetrazolcarbonsäureamid 184.
— tetrazolcarbonsäurenitril 184.
— theobromin 138.
Äthylthio- s. a. Äthylmercapto-.
Äthyl-thiomorpholin 205.
— tolylpentamethylenphosphoniumhydroxyd 669.
— tolylpseudothiohydantoin 307.
— triazol 5.
— triazolcarbonsäure 86.
— triazoldicarbonsäure 90.
— trimethylphenylpseudothiohydantoin 308.
Aldehyd-ammoniak 4.
— hydrazin vgl. 4.
Allo-desmethylbenzyltetrahydroberberin 504.
— hydrodesmethylbenzyltetrahydroberberin 501.
— kaffein 656.
— kryptopin 532.
Alloxantin 181.
Alluransäure 172.
Allyl-aminomercaptothiodiazol 600.
— aminophenylthiazol 280.
— aminothiodiazolthion 600.
— iminothionthiodiazolidin 600.
— oxothionthiazolidylidenbarbitursäure 657.
— oxothiontrioxohexahydropyrimidylidenthiazolidin 657.
— oxymethylsulfonphenyltriazol 34.
— rhodanin 309.
— rhodaninalloxan 657.
— theobromin 138.
Amalinsäure 182.
Amidotetrazotsäure 123.
Amine s. Monoamine, Diamine usw.
Aminoacetamino-dibenzophenazoxoniumhydroxyd 418.
— methoxybenzthiazol 431.
— phenazoxoniumhydroxyd 410.
— phenazthioniumhydroxyd 411.
Amino-äthoxyphenylisoxazol 355.
— äthylcantharidinimid 318.
Aminoaminophenyl-benzoxazol 417.
— benztriazol 100.
Amino-anilinophenazoxoniumhydroxyd 412.
— anilinophenazthioniumhydroxyd 414.
— anilinophenylisoxazol 322.
— anisidinophenylisoxazol 322.
— anisidinophenyltriazol 58.
— anthrachinonsulfamid, Anhydrid 426.
— anthrachinonylnaphthotriazol 103.
— anthrathiazol 426.
— anthrathiazolsulfonsäure 437.
Aminoazoverbindungen der Heteroklasse 1 O, 1 N 440.
Amino-benzalrhodanin 428.
— benzisothiazolondioxyd 423.
— benzoesäuresulfinid 423.
— benzophenazinsulfonsäure, Sultam 651.
— benzophenazoxoniumhydroxyd 409.
— benzophenoxazim 418.
— benzotriazin 44.
— benzotriazinoxyd 44.
— benzoxazol 270.
— benzoylfurazan 604.
— benzoyloxdiazol 604.
— benzthiazol 270.
— bisdimethylaminophenazthioniumhydroxyd 419.
— bisdimethylaminophenthiazinsulfonsäure 435.
— bissulfamidphenyltriazol 98.
— bissulfophenyltriazol 98.
Aminocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 431.
Amino-cusparin 548.
— diäthylaminobenzophenazoxoniumhydroxyd 418.
— diäthylhydantoincarbonsäure, Lactam vgl. 77.
— dibenzhydryltriazol 26.
— dibenzyltriazol 22.
— dichlorbenzylfurazan 591.
— dichlorbenzyloxdiazol 591.
— difluorenyltriazol 27.
— dihydrazinotriazol 61.
— dihydrazonotriazolidin 61.
— dihydrobenzotriazin 42.
— diiminotriazolidin 61.
Aminodimethylamino-benzophenazoxoniumhydroxyd 418.
— methylphenazthioniumhydroxyd 417.
— phenazthioniumhydroxyd 413.
Aminodimethylbenztriazol 103.

Aminodimethyl-hydantoin-carbonsäure, Lactam vgl. 77.
— thiaazacycloheptadien-carbonsäure, Lactam 587.
— triazol 7.
Amino-dioxodihydronaphtho-indolochinoxalin 105.
— dioxotriazolidin 60.
— dioxotriazolin 64.
— dioxynaphthalinsulfon-säure, Sultam 256.
— dioxysulfophenylxanthen, Sultam 501.
— diphenylsulfonsäure, Sultam 222.
— diphenyltriazol 22, 45.
Aminoformyl-glykolsäure, Lactam 301.
— mandelsäure, Lactam 322.
— milchsäure, Lactam 312.
— thioglykolsäure, Lactam 303.
Amino-gnoskopin 561.
— guanazol 61.
— hexaoxododekahydro-dipyrimidyl 189.
— hydurilsäure 189.
— leukomethylenblausulfon-säure 435.
Aminomercapto- s. a. Mer-captoamino-.
Amino-mercaptomethyl-triazin 66.
— mercaptothiodiazol 600.
— methylanilinoäthyl-saccharin 268.
— methylanilinophenaz-thioniumhydroxyd 415.
— methylbenzoselenodiazol-sulfonsäure 621.
— methylbenztriazol 102.
— methylbenzylbenztriazol 102.
— methylenblau 419.
Aminomethyl-phenthiazin 403.
— phenylphenyltetrazol 113.
— phenylthiazol 400.
— pyrazolylcrotonsäure-lactam, Imid vgl. 42.
— pyridinochinazolon 52.
— thiazolin 260, 261.
— triazol 39.
— triazolonimid 40.
Amino-naphthochinondiimid-sulfonsäure, Anhydrid 424.
— naphtholsulfonsäure, Sultam 250.
— naphthsultam 401.
— naphthsultamchinonimid 424.
— naphthylmercaptoessig-säure, Lactam 289.
Amino-naphthyloxyessig-säure, Lactam 289.
— nitrophenylbenztriazol 100.
— nitrosaminothiodiazol 598.
— oxazolin 259.
Aminooxo- s. a. Oxoamino-.
Aminooxo-diphenyldihydro-pyridinopyrazol 55.
— methyldihydrodiazabenzo-indolizin 50.
— phenyldihydrodiazabenzo-indolizin 54.
— sulfonsäuren der Hetero-klasse 1 O, 1 N 437.
Aminooxy- s. a. Oxyamino-.
Aminooxy-benzophenazin-sulfonsäure, Sultam 652.
— benzothiazindioxyd 424.
— carbonsäuren der Hetero-klasse 1 O, 1 N 431.
— dihydroharnsäure 189.
— iminobenzthiazolin 430.
— sulfonsäuren der Hetero-klasse 1 O, 1 N 436.
— trioxooktahydropurin 189.
Amino-phenazoxoniumhydr-oxyd 402, 405.
— phenazselenoniumhydr-oxyd 404.
— phenazthioniumhydroxyd 402, 406.
— phenoxazin 405.
— phenoxymethylchlor-phenylisoxazol 355.
— phenselenazim 411, 417.
— phenselenazin 404.
— phenthiazin 402, 406.
Aminophenyl-aminobenz-triazol 100.
— anthrachinonothiazol 429.
— benzthiazolcarbonsäure 431.
— benztriazol 100; vgl. a. 99.
— chloraminobenztriazol 101.
— diazabenzoindolizin 54.
— oxdiazolon 620.
— phenyltetrazol 113.
— phthalylbenzoxazol 429.
— pyrazochinazolin 54.
— tetrazol 113, 124.
— thiazolin 276.
— triazol 45.
— triazolcarbonsäureäthyl-ester 94.
— triazolcarbonsäuremethyl-ester 93.
— triazolon 57.
Amino-phthalylindophenazin 105.
— phthalylphenthiazin 429.
— purin 126.
— rhodanin 311.
— saccharin 423.
— selenodiphenylamin 404.
— sulfazon 424.
Aminosulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 435.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 621.
Amino-sulfophenylnaphtha-lin, Sultam 240.
— tetramethylhydurilsäure 189.
— tetrazol 123.
— theophyllin 155.
— thiazol 263.
— thiodiazolthion 600.
— thiodiphenylamin 402.
— thioformylglykolsäure, Lactam 302.
— thiophenmorpholondioxyd 424.
— toluidinoanthrachinonyl-thioglykolsäure, Lactam 430.
— toluidinophenyltriazol 58.
— triazol 38.
— triazolonimid 39.
— urazol 60.
— urazoldihydrazon 61.
Ammelid 73.
Ammelin 74.
Amyl- s. a. Isoamyl-.
Amylphenylisoxazol 220.
Anhalonin 454.
Anhydroacetamino-chinolin-carbonsäure 593.
— isophthalsäure 388.
— methylisophthalsäure 389.
— terephthalsäure 388.
Anhydroacetophenonoxim-carbonsäure 282.
Anhydroacetyl-anthranilsäure 282.
— bromanthranilsäure 282.
— dibromanthranilsäure 282.
— dichlordibromanthranil-säure 282.
— dimethylanthranilsäure 284.
— tetrabromanthranilsäure 283.
— tetrachloranthranilsäure 282.
Anhydro-äthoxalylanthranil-säure 388.
— äthylmercaptoaminopyr-imidinaldehyd 28.
Anhydroamino-äthylmer-captopyrimidinaldehyd 28.
— anthrachinonsulfamid 426.
— mercaptoanthrachinon-oxim 426.
— mercaptoanthrachinon-oximsulfonsäure 437.
— naphthochinondiimid-sulfonsäure 424.

Anhydroanilinonaphthochinonimid-anilsulfonsäure 424.
— sulfonsäure 425.
Anhydroanthrachinon-oximcarbonsäure 341.
— sulfamid 297.
— sulfhydrazid 595.
Anhydro-anthranoylanthranilsäure 425.
— arsonoanilinophenazselenoniumhydroxyd 405.
— benzaminoanthrachinoncarbonsäure 351.
— benzolsulfonylanthranoylanthranilsäure 426.
— benzophenonoximcarbonsäure 293.
— benzoylanthranilsäure 294.
— berberinaceton 539.
— berberinacetophenon 540.
— berberinnitromethan 492.
— bisacetaminobenzoesäure 424.
— bromacetylanthranilsäure 282.
— bromberberinaceton 539.
— bromoxymethoxymethylendioxytetradehydroberbiniumhydroxyd 516.
— camphersulfamid 209.
— carbanilsäuresulfamid 588.
— carboxyphenylthienylketoxim 526.
— chelerythrinacetylaceton 541.
— chelerythrinnitrobenzylcyanid 546.
Anhydrochloranilinonaphthochinonimid-anilsulfonsäure 425.
— sulfonsäure 425.
Anhydrochlor-berberinaceton 539.
— naphthochinonimidsulfonsäure 287.
— oxyanthrachinonoxim 297.
— oxymethoxymethylendioxytetradehydroberbiniumhydroxyd 515.
— oxynaphthochinonimidsulfonsäure 356.
Anhydro-dehydracetsäurephenylhydrazon 589.
— diazoaminobenzolsulfonsäure 649.
— dibromacetylanthranilsäure 282.
— dibromanthranoyldibromanthranilsäure 426.
— dichlordibromacetylanthranilsäure 282.
Anhydrodichlor-dioxoiminotetrahydronaphthalinsulfonsäure 337.
— iminodihydrobenzophenazinsulfonsäure 651.
— naphthochinonimidsulfonsäure 287.
— oxoiminotetrahydronaphthalinsulfonsäure 285.
Anhydro-dihydrokryptopin A 471.
— dihydrokryptopin B 468.
— dimercaptoanthrachinonoxim 358.
— dimethylacetylanthranilsäure 284.
— dimethylaminomercaptoanthrachinonoxim 426.
— dimethylaminosulfoanilinophenazoxoniumhydroxyd 412.
— dioxymethylendioxytetradehydroberbiniumhydroxyd 513.
— epiberberinaceton 539.
— glykoloylanthranilsäure 323.
— homoberberinaceton 539.
— hydrastinindinitrotoluol 451.
— hydrastininnitromethan 445.
— hydrazinomethylthioxanthon 578.
Anhydrokotarnin-acetophenon 531.
— aminophthalid 560.
— benzylcyanid 544.
— diketohydrinden 539.
— dinitrotoluol 459.
— fluoren 463.
— hydrazinophthalid 561; Benzalderivat 562.
— hydrindon 532.
— inden 462.
— isatin 548.
— jodphthalid 555.
— methylendioxymethylindol 642.
— methylindol 629.
— nitroäthan 455.
— nitrohomoveratrol 509.
— nitromethan 454.
— nitromethylmekonin 560.
— nitrophthalid 555.
— nitrotoluol 459.
— nitrotoluylsäure 544.
— phenylessigsäureäthylester 543.
— phthalid 554.
— phthalidhydroxymethylat 554.
— trinitrotoluol 459.
Anhydrokryptopin 485.
Anhydrokryptopin-hydroxyäthylat 486.
— hydroxymethylat 486.
Anhydromercapto-äthylphthalamidsäure 323.
— aminoanthrachinonoxim 426.
— aminoanthrachinonoximsulfonsäure 437.
— anthrachinonoxim 297.
— anthrachinonoximcarbonsäure 390.
— dimethylaminoanthrachinonoxim 426.
— methylaminoanthrachinonoxim 426.
— methylanthrachinonoxim 297.
— methylmercaptoanthrachinonoxim 358.
— propylphthalamidsäure 323, 324.
— rhodananthrachinonoxim 358.
— tolylmercaptoanthrachinonoxim 358.
Anhydro-metaopiansäureoxim 363.
— methoxalylanthranilsäure 388.
Anhydromethyl-aminomercaptoanthrachinonoxim 426.
— berberin 486.
— berberinaceton 540.
— canadin A 470.
— canadin B 469.
— canadin C 469.
— mercaptoäthylphthalamidsäure 323.
— mercaptopropylphthalamidsäure 324.
Anhydro-naphthochinonimidsulfonsäure 286.
— nitroanthrachinonsulfamid 297.
— nitrobenzoylanthranilsäure 294, 295.
— nitrosomercaptoäthylphthalamidsäure 323.
— nitrosomercaptopropylphthalamidsäure 324.
— opiansäureoxim 363.
— oxoiminodihydrobenzophenazinsulfonsäure 653.
Anhydrooxy-äthylcarbamidsäure 259.
— anthrachinonoxim 296.
— arsonoanilinophenazselenoniumhydroxyd 405.
— isovalerylanthranilsäure 325.
— methoxymethylendioxytetradehydroberbiniumhydroxyd 513.

Anhydro-oxynaphthochinonimidsulfonsäure 356.
— pentachloriminotetrahydronaphthalinsulfonsäure 218.
— phenylbenzilhydroxamsäure 290.
— phenylhydrazinophenylvinylphenacylsulfon vgl. 578.
— phthalaldehydsäureoxim 278.
— pilosin 594.
— protopin 565.
— sulfobenzhydrazidin 588.
— tetrabromacetylanthranilsäure 283.
— tetrachloracetylanthranilsäure 282.
— tetrachloriminodihydronaphthalinsulfonsäure 222.
— tetrachloroxoiminotetrahydronaphthalinsulfonsäure 285.
— thenoylbenzoesäureoxim 526.
Anhydrotrichlorimino-anilinodihydronaphthalinsulfonsäure 284.
— dihydronaphthalinsulfonsäure 221.
— phenyliminotetrahydronaphthalinsulfonsäure 284.
Anilino-benzisothiazoldioxyd 267.
— benzophenazoxoniumhydroxyd 408, 409.
— benzotriazin 44.
— benzotriazinoxyd 44.
— benzthiazol 270.
— bisacetaminobenzaminomethylphenazthioniumhydroxyd 421.
— bisacetaminophenazselenoniumhydroxyd 420.
— chinolinsäureimid 68.
— cölestinblau 434.
— dioxodihydropyrrolopyridin 68.
Anilinoformyl-chlormethyloxazolidon 261.
— glykolsäure, Lactam 302.
— thioglykolsäure, Lactam 305.
— toluidinophenylthiazol 400.
Anilino-mercaptothiodiazol 600.
— methenylaminocuprein 658.
— methylanilinophenazthioniumhydroxyd 415.
Anilinomethyl-pyridinochinazolon 52.
— thiazolin 260, 261.
Anilinonaphthochinonimidanilsulfonsäure, Anhydrid 424.
— sulfonsäure, Anhydrid 425.
Anilinonaphthsultam-chinon 425.
— chinonanil 424.
Anilinooxo- s. a. Oxoanilino-.
Anilinooxo-dihydropyridinochinoxalin 51.
— dihydrothionaphthenylidenindolenin 343.
— methyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— phenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— triphenyldihydropyridinopyrazol 55.
Anilino-oxyphenylphenthiazin 422.
— phenazselenoniumhydroxyd 405.
— phenazthioniumhydroxyd 403.
— phenylbenztriazolchinon 105.
— phenyldiiminotriazolidin 61.
— phenyldioxotriazolidin 61.
— phenylguanazol 61.
— phenyltriazol 45.
— phenylurazol 61.
— rhodanin 311.
— tetramethylhydurilsäure 189.
— thiodiazolthion 600.
Anilinotriazolcarbonsäureäthylester 92.
— methylester 92.
Anisal-acetylisoxazolon 366.
— bismethylphenylpyrazolonimid 170.
— bisphenylmethylpyrazolonimid 170.
— tetrazolylformamidrazon 184.
Anthracenmethylendioxyindolindigo 529.
Anthrachinodithiazol 627.
Anthrachinon-anthranil 296.
— azonaphthylamin 18 Z. 8 v. u.
— hydrazonsulfonsäure, Sultam 595.
— imidsulfonsäure, Sultam 297.
— isoselenazol 297.
— isoselenazolsulfonsäure 398.
Anthrachinono-thiazolon 351.
— thiazolthion 351.
— triazol 71.
Anthrachinon-oximcarbonsäure, Anhydrid 341.
— sulfamid, Anhydrid 297.
— sulfhydrazid, Anhydrid 595.
— thiazol 297.
— thioxanthonazin 597.
Anthrachinonyl-aminonaphthotriazol 103.
— anthracenotriazol 23.
— anthrachinonotriazol 71.
— benztriazol 10.
— naphthotriazol 18.
— naphthotriazoldisulfonsäure 97.
— phthalylbenztriazol 71.
Anthrachinothiazolcarbonsäure 390.
Anthra-diisoxazol 627.
— dipyrimidin 118.
— dithiazol 627.
Anthranil 212.
Anthranil-aldehyd 278.
— carbonsäure 377.
Anthranoyl-anthranil 425.
— anthranilsäure, Anhydrid 425.
Anthra-thiazol 297.
— thiazolmercaptan 358.
— trichinonbisdiazid vgl. 161.
Anthronisoxazól 296..
Anthroxan 212.
Anthroxanaldehyd 278.
Anthroxansäure 377.
Antipyrinazophenylisoxazolon 331.
Antipyryl-chinolincarbonsäure 94.
— methylchinolincarbonsäure 95.
Apo-äthyltheobromin 656.
— hyoscin 246.
— kaffein 655.
— scopolamin 246.
— theobromin 654.
Argochrom 414.
Arsedin (Bezeichnung) 672.
Arsenabenzol 672.
Arsenobenzoxazolon 441.
Arsenverbindungen der Heteroklasse 3 N 107.
— der Heteroklasse 5 N 194.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 441.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 639.
Arsepedin (Bezeichnung) 670.
Arsonoanilinophenazselenoniumhydroxyd, Anhydrid 405.
Arsonsäuren s. Arsenverbindungen.
Atropoylscopin 246.

Atropoylscopinhydroxymethylat 248.
Atroscin 248.
Aza (Präfix) 523 Anm.
Azidimethylphenylpyrazolin 9.
Azido-benzisothiazoldioxyd 212.
— oxophenyldihydrobenzoxazin 291.
— tetrazol 110.
Azimethylphenylpyrazolin 7.
Azimino-benzimidazolon 193.
— methylbenzimidazol 192.
— naphthalin 19.
— naphthalinsulfonsäure 97.
— phenazinarsonsäure 194.
Azobenzoldisulfonsäureazosulfazon 321.
Azodicarbon-anil 64.
— hydrazid 64.
— imid 64.
Azoverbindungen der Heteroklasse 3 N 106.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 440.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 550.
Azthion 251.
Azurin 431.

B.

Benzalamino-bissulfamidphenyltriazol 98.
— dioxotriazolidin 61.
— dioxotriazolin 65.
— diphenyltriazol 22.
— methylpyridinochinazolon 52.
— oxomethyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— oxophenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— phenyltetrazol 113.
— triazolonimid 39.
— urazol 61.
Benzalbis-aminomethylphenylpyrazol 146.
— dihydroharmalin 122.
— dihydroharmaloldimethyläther 122.
— methylphenylpyrazolon 146.
— methylphenylpyrazolonimid 146.
— phenylaminomethylpyrazol 146.
— phenylmethylpyrazolon 146.
Benzaldehydtetrazolylhydrazon 123.
Benzal-diacetonalkamin 212.
— diharmalin 122.
Benzal-diharmaloldimethyläther 122.
— dioxydimethylphenylimidazolin 626.
Benzaldoximperoxyd vgl. 209.
Benzal-ephedrin 234.
— guanyltetrazolyltetrazen 191.
— hydrazinognoskopin 562.
— hydrazinophenylbenzaloxazolidon 439.
— hydrazinotetrazol 123.
— hydrokotarnin 460.
— pseudoephedrin 234.
— pseudothiohydantoin 335.
— rhodaninessigsäurecarboxymethylamid 336.
— rhodaninpropionsäure 336.
— tetrazolylformamidrazon 183.
Benzamino-anthrachinoncarbonsäure, Anhydrid 351.
— formylchlormethyloxazolidon 261.
— methylphenylthiazol 401.
— phenylbenzoxazol 407.
— phenylphthalylbenzoxazol 430.
— phenylphthalylbenzthiazol 430.
— phenyltriazol 45.
— pikrylbenzoylaminomercaptotoluol 407 Anm.
Benzenyl-benzamidoxim 577.
— uramil 653.
Benzfurazan 573.
Benzfurazan-oxyd 622.
— oxydarsonsäure 639.
Benzfuroxan 622.
Benzfuroxanarsonsäure 639.
Benzhydryl-methyltriazolon 40.
— oxymethyltriazol 40.
— oxytriazol 38.
— triazolon 38.
Benzimidazoloxyd vgl. 574.
Benziminothionphenyltriazolidin 61.
Benzisooxdiazol 573.
Benzisooxdiazoloxyd 622.
Benzisotetrazol 111.
Benzisothiazolon-carbonsäuredioxyd 387.
— dioxyd 266.
Benzisoxazol 212.
Benzisoxazolcarbonsäure 377.
Benzisoxazolon 269.
Benzoesäure-azomethylisoxazolon 315.
— azooxymethylisoxazol 315.
— azophenylisoxazolon 329.
— selenonsäureimid 269.
— sulfinid 266.
Benzoesäuresulfonsäureimid 266.
Benzo-indolphenylisoxazolindigo 606.
— isonaphthoxazon s. Pseudobenzoisonaphthoxazon.
— isotriazol 11.
— isoxazol 212.
Benzolarsonsäureazo-benzyldesoxyberberin 551.
— dimethoxymethylendioxybenzyldidehydroberbin 551.
Benzolazo-acetyltoluidinophenylthiazol 440.
— äthyldesoxyberberin 550.
— äthyldihydroberberin 550.
— benzyldesoxyberberin 550.
— benzyldihydroberberin 550.
— benzylmercaptophenyltriazol 106.
Benzolazodimethoxymethylendioxy-äthyldihydroberbin 550.
— benzyldidehydroberbin 550.
Benzolazo-furylpyrazolon 602.
— mercaptophenyltriazol 106.
— methylbenzyldihydroberberiniumhydroxyd 550.
— methyldimethoxymethylendioxybenzyldidehydroberbiniumhydroxyd 550.
— methylisoxazolon 314.
— oxybenzothiazindioxyd 321.
— oxyfurylpyrazol 602.
— oxymethylisoxazol 314.
— oxyphenylisoxazol 326.
— oxyphenyltriazol 64.
Benzolazophenyl-benzoyltriazolthion 107.
— benzylmercaptotriazol 106.
— furylpyrazolon 603.
— isoxazolon 326.
— mercaptotriazol 106.
— oxyfurylpyrazol 603.
— oxytriazol 64.
— triazolon 64.
— triazolthion 106.
Benzolazo-sulfazon 321.
— toluidinophenylthiazol 332.
Benzolsulfonsäureazo-benzolsulfonsäureazosulfazon 321.
— benzyldesoxyberberin 551.
— carboxymethylsulfonsulfazon 363.
— dimethoxymethylendioxybenzyldidehydroberbin 551.

Benzolsulfonsäureazo-oxy-carboxymethylsulfon-benzothiazindioxyd 363.
— phenylisoxazolon 329.
Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure, Anhydrid 426.
— bromnaphthotriazol 19.
— methylbenztriazol 12.
— naphthotriazol 17, 19.
Benzo-methylheptoxdiazin 575.
— naphthooxazin vgl. Benzo-phenoxazin.
— naphthothiazindioxyd 240.
— oxdiazol 573.
— oxdiazoloxyd 622.
Benzophenonoximcarbonsäure, Anhydrid 293.
Benzo-phenoxazim 409.
— phenoxazin 240, 241.
— phenoxazon 255.
— phenoxazonanil vgl. 300.
— phenselenazin 241.
— phenthiazin 240, 241.
— pyridinocumarin 300.
— saccharin 287.
— saccharinimid 287.
— selenodiazolcarbonsäure 616.
— sulfazol 213.
— thiazin 213.
— thionaphthenbenzoindol-indigo 349.
Benzoxazol 213.
Benzoxazolcarbonsäure-methylester 378.
Benzoxazolon 269.
Benzoxazolon-arsonsäure 441.
— carbonsäureäthylester 270.
— carbonsäureanilid 270.
— carbonsäuremethylester 387.
— imid 270.
Benzoxazolthioncarbonsäure-methylester 387.
Benzoyl-acetaldehydisoxim-phenyläther vgl. 276.
— alaninlacton 283.
— anilinobenzthiazol 399.
— anilinomethylthiazolin 398.
— anthranil 294.
— anthranilsäure, Anhydrid 294.
— benzisoxazolon 269.
— benzoxazolon 270.
— benzthiazolindioxyd 291.
— bulbocapnin 467, 468.
— bulbocapninhydroxy-methylat 467.
— didehydrobulbocapnin 485.
— dinitrobenzaminomethyl-phenthiazin 406.
— dinitrophenthiazin 229.
Benzoylen-anthranil 296.
— benzisoselenazol 297.
— benzisothiazol 297.
— benzisothiazolcarbonsäure 390.
— benzisothiazoldioxyd 297.
— benzisoxazol 296.
— benzothiodiazindioxyd 595.
— indoxazen 296.
Benzoyl-methylbenztriazol 12.
— naphthooxazolon 288.
— nitrobenzooxdiazincarbonsäureäthylester 616.
— nitrophenyloxdiazolon 591.
— oscin 245, 246.
— oxdiazolon 604.
Benzoyloxdiazolon-bromanil 603.
— imid 604.
— methoxyanil 280.
Benzoyl-oxymethyltriaza-indolizin 121.
— oxyphenthiazin 252.
— phenyloxdiazolon 590.
— pilosin 613.
— salicoyltheobromin 140.
— scopolin 245, 246.
— tetrazoloxyd 109.
— theobromin 139.
— theophyllin 139.
— toluidinophenylthiazol 400.
— trichlormethylbistribrom-methyldioxaazacycloheptanon 524.
— tristrichlormethyldioxa-azacycloheptanon 523.
Benzthiazol 213.
Benzthiazoldioxyd 213.
Benzthiazolin 210.
Benzthiazolin-carbonsäure-äthylesterdioxyd 376.
— dioxyd 210.
Benzthiazolon 270.
Benzthiazolon-acetimid 271.
— anil 270.
— dioxyd 270.
— imid 270.
Benzthiazol-sulfonsäure 395, 396.
— sulfonsäurehydroxymethylat, Anhydroform 395.
— thion 271.
Benzthiazolylbenzoesäure 381.
Benztriazol-arsonsäure 107.
— carbonsäurediäthylamino-äthylester 88.
Benztriazolylessigsäure 10.
Benzyl-aminomethylbenztriazol 102.
— benzophenonisoxim vgl. 232.
— benzoxazol 236.
— desoxyberberin 507.
— dihydroberberin 507.
Benzyldihydrodesoxy-berberin 504.
Benzyldimethoxymethylendioxy-berbiniumhydroxyd 475.
— dibromäthylphenyltetrahydroisochinolin 464.
— vinylphenyltetrahydroiso-chinolin 470.
Benzyl-diphenyltriazolin vgl. 14.
— hydrastinin 452.
— hydrohydrastinin 451.
— hydrokotarnin 458.
— hydroneokotarnin 460.
Benzyliden- s. Benzal-.
Benzylisobenzaldoxim vgl. 209.
Benzylisotetrahydro-berberin 470.
— berberindibromid 464.
Benzylmercapto-aminophenyltriazol 81.
— aminothiodiazol 610.
— anilinothiodiazol 610.
— benzaminophenyltriazol 81.
— benziminophenyltriazolin 81.
— benzolazophenyltriazol 106.
— diphenyltriazolon 82.
— iminophenyltriazolin 81.
— iminothiodiazolin 610.
Benzylmercaptophenyl-acetylhydrazinophenyltriazol vgl. 105.
— benzoylhydrazinophenyltriazol vgl. 105.
— hydrazinophenyltriazol 81.
— hydrazonophenyltriazolin 81.
— iminothiodiazolin 610.
Benzylmethylendioxy-dihydroisochinolinium-hydroxyd 448.
— tetrahydroisochinolin 444.
Benzyl-methyltriazol 6.
— methyltriazolcarbonsäure 87.
— methyltriazolon 39.
— morpholin 203.
— norhydrastinin 452.
— norhydrohydrastinin 444.
— opiansäureisoxim vgl. 385.
— oxymethyltriazol 39.
— oxyphenyltriazol 47.
— oxytriazol 38.
— oxytriazolcarbonsäure-methylester 94.
— phenäthyläthylenoxyd-dicarbonsäureimid 340.
— phenylthiazolontolylimid 281.

Benzyl-phenylthiazolthion 281.
— phenyltriazolon 47.
— rhodanin 310.
— tetrahydroberberin 504.
— tetrahydroberberinium-hydroxyd 475.
— thiomorpholin 205.
— toluidinophenylbenzyl-thiazol 408.
— toluidinophenylthiazol 399.
— triazolcarbonsäure 86.
— triazolon 38.
— triazoloncarbonsäure-methylester 94.
Berberal 525.
Berberidinsäure 546.
Berberidsäure 546.
Berberin 513.
Berberin-aceton 539.
— äthyläther 514.
Berberinal 513.
Berberiniumhydroxyd 513.
Berberinol 513.
Berberinol-äthyläther 514.
— isoamyläther 514.
— methyläther 514.
Berberinon 537.
Berberinpseudocyanid 545.
Berberrubin 513.
Berberrubin-äthyläther 514.
— essigsäure 515.
— essigsäureäthylesterbromid 515.
— essigsäureanhydrid 515.
Berberrubinol 513.
Berberrubinon 538.
Berberrubin-propionsäure 515.
— propionsäureäthylesterbromid 515.
— propionsäureanhydrid 515.
Berberrubinsäure 546.
Berberrubinsalze 513.
Bi- s. a. Bis- u. Di-.
Bihydro-hydrastinin 641.
— hydrastininhydroxymethylat 642.
— kotarnin 643.
— kotarninbishydroxymethylat 644.
— kotarninhydroxymethylat 643.
Biphenylensultam 222.
Bis- s. a. Di-.
Bisacetamino-acetylnaphthsultam 410.
— anilinophenazselenoniumhydroxyd 420.
— benzaminoanilinomethylphenazthioniumhydroxyd 421.
Bisacetamino-benzaminomethylphenthiazin 420.
— benzoesäure, Anhydrid 424.
— benzylhydrazindicarbonsäure, Dilactam 147.
— methylphenthiazin 416.
— methylphenthiazinoxyd 416.
— naphthsultam 410.
— oxybenzthiazol 430.
— phenazthioniumhydroxyd 416.
— phenthiazinhydroxymethoxyphenylat 416.
— phenylbenztriazol 104.
— terephthalsäure, Dianhydrid 632.
Bisäthoxyfluorenyloxdiazol 585.
Bisäthyl-carbazolylphthalid 597.
— mercaptodioxotetrahydrodipyrimidyl 171.
— oxomethylthiazolidylidenhydrazin 313.
— oxothiazolidylidenhydrazin 305.
— oxothionthiazolidylidendihydrophenanthren 635.
— phenyloxomethylpyrazolinylmethan 143.
Bisäthyltetrazolyl-dihydrotetrazin 201.
— tetrazin 202.
Bisallyl-aminothiodiazolyldisulfid 610.
— iminothiodiazolinyldisulfid 610.
Bisamino-benzenyltetraaminobenzol 188.
— benzylhydrazinbisthiocarbonsäure, Dilactam bzw. Dilactim 148.
— benzylhydrazindicarbonsäure, Dilactam bzw. Dilactim 147.
— cinnamylhydrazindicarbonsäure, Dilactam bzw. Dilactim 149.
— oxodihydrochinazolylmethan 149.
— phenylbisoxazolobenzol 638.
— phenyldiimidazolobenzol 188.
Bisanilino-benzylhydrazindicarbonsäure, Dilactam 147.
— cinnamylhydrazindicarbonsäure, Dilactam 149.
Bisanthrachinonothiazolinyliden 636.
Bis-anthrachinonothiazolyl 636.
— anthranil 627.
— benzfurazan 666.
— benzfurazanoxyd 667.
— benzfuroxan 667.
— benzoldisulfonylbishydroxylamin 641.
— benzotriazinyldisulfiddioxyd 31.
— benzthiazolyldisulfid 249.
Bisbenzylmethyl-pyrazolindigo 144.
— pyrazolon 143.
Bisbrom-benzhydryloxdiazol 580.
— benzhydryltetrazin 119.
— fluorenyltetrazin 120.
— methoxymethylendioxymethyltetrahydroisochinolyl 644.
Bis-butylphenylpyrazolon 144.
— carbomethoxyoxystyrylisoxazol 258.
— carboxybenzoylphenthiazin 394.
Biscarboxymethylmercapto-hypoxanthin 167.
— oxodihydropurin 167.
Bischinazolonphthalin 194.
Bischlorbenzhydryl-bisoxdiazolyl 666.
— oxdiazol 579.
— tetrazin 119.
Bischlorfluorenyl-oxdiazol 580.
— tetrazin 120.
Bisdehydrothiotoluidin s. Primulinbase.
Bisdiäthylamino-oxyacridylxanthen 422.
— phenazoxoniumhydroxyd 412.
— phenazthioniumhydroxyd 414.
Bisdiazotetrazolhydrazid 123.
Bisdibenzophenazinylketon 130.
Bisdichlorphenyl-bisthiazoloanthrachinon 634.
— dihydrotetrazindicarbonsäurediäthylester 185.
Bisdimethylamino-acetylphenthiazin 415.
— oxyxanthylpyridincarbonsäure, Lacton 549.
— phenazoxoniumhydroxyd 412.
— phenazselenoniumhydroxyd 417.
— phenazthioniumhydroxyd 413.
— phenthiazin 413.

Bisdimethylamino-phenthiazinsulfonsäure 435.
— phenylbisthiazoloanthrachinon 638.
Bisdioxo-imidazolidinspiran 159.
— methyltetrahydropyrimidylmethan 161.
— thionhexahydropyrimidylidenmethylresorcin 182.
Bis-dioxymethylpyrimidylmethan 161.
— diphenylacetylaminodibenzhydryltriazol 26.
— diphenylenoxazin 244.
Bisdiphenyl-methylendihydrotetrazin 119.
— methylenoxdiazolin 580.
— oxotriazolinyldisulfid 83.
— oxotriazolinylmercaptomethan 82.
Bisfurfurylidenacetyl-indolizin 529.
— pyrrol 528.
Bishexylphenyl-pyrazolindigo 145.
— pyrazolon 144.
Bishydrazinooxodihydrobenzooxazinylmethan 638.
Bishydro-hydrastinin 641.
— hydrastininhydroxymethylat 642.
— kotarnin 643.
— kotarninbishydroxymethylat 644.
— kotarninhydroxymethylat 643.
Bismethoxy-benzoylfurazanoxyd 614.
— methylendioxymethyltetrahydroisochinolyl 643.
Bismethyl-aminothiodiazol 598.
— aminothiodiazolyldisulfid 610.
— anilinophenazthioniumhydroxyd 415.
— benzylpyrazolindigo 144.
— benzylpyrazolon 143.
— brommethoxymethylendioxytetrahydroisochinolyl 644.
Bismethylendioxy-cinnamoylindolizin 570.
— dimethylberbiniumhydroxyd 564.
— dioxodimethyldesdihydroberbin 569.
— methylberbiniumhydroxyd 564.
Bismethylendioxymethyldidehydroberbiniumhydroxyd 565.
— didehydrodesdihydroberbin 564.
— naphthoisochinoliniumhydroxyd 566.
— tetrahydroisochinolyl 641.
— tetrahydroisochinolyliden 642.
Bismethylendioxyoxo-dimethyldesdihydroberbin 568.
— methyldesdihydroberbin 568.
Bismethyl-iminothiodiazolidin 598.
— iminothiodiazolinyldisulfid 610.
— indolylpropylfurylvinylketon 597.
— isopropylphenyloxdiazol 578.
— mercaptothiodiazol 583.
— mercaptothiodiazolyldisulfid 584.
— methoxymethylendioxytetrahydroisochinolyl 643.
Bismethylmethylendioxytetrahydro-isochinolyl 641.
— isochinolyliden 642.
Bismethyl-oxoäthylthiazolidylidenhydrazin 313.
— oxothiazolidylidenhydrazin 304.
— selendimethyldiphenyldipyrazolyl 122.
— selendimethyldiphenyldipyrazolylbishydroxymethylat 122.
— thiazolidylidenhydrazin 262.
— thiazolinylhydrazin 262.
— thiazolylamin 399.
Bisnaphthotriazolylanthrachinon 19.
Bisnitroanilinobenzylhydrazindicarbonsäure, Dilactam 148.
Bisnitrophenyl-bisoxazolobenzol 627.
— diphenyldihydrotetrazin 115.
Bisnitrotrimethoxybenzoylfurazanoxyd 615.
— furoxan 615.
Bisoximino-äthylfurazan 602.
— methylfurazanoxyd vgl. 601.
Bisoxoäthylthiazolidylidenhydrazin 305, 313.
Bisoxo-aminodihydrochinazolylmethan 149.
— diäthylthiazolidylidenhydrazin 313.
— dihydrochinazolylmethylenisoindolin 194.
— dimethylpyrazolinylphenylmethan 143.
— dimethylthiazolidylidenhydrazin 313.
— dimethyltolylpyrazolinylmethan 144.
— diphenyltriazolinyldisulfid 83.
— diphenyltriazolinylmercaptomethan 82.
— hydrazinodihydrobenzooxazinylmethan 638.
Bisoxomethyl-äthylphenylpyrazolinylmethan 143.
— äthylthiazolidylidenhydrazin 313.
— isoxazolinyläthan 631.
— phenylpyrazolinylbutyrolacton 664.
— phenylpyrazolinylphthalid 665.
— thiazolidylidenhydrazin 304, 312.
Bisoxophenylisoxazolinyliden-dimethoxydiphenylendihydrazin 330.
— dimethyldiphenylendihydrazin 330.
— diphenylendihydrazin 329.
— xylol 632.
Bisoxo-phenylisoxazolinylmalonsäurediäthylester 637; Diacetylderivat 638; Diäthylderivat 637; Dibenzoylderivat 638.
— thiazolidylidenhydrazin 304.
— thionäthylthiazolidylidendihydrophenanthren 635.
Bisoxothionphenylthiazolidyliden-dihydrophenanthren 635.
— xylol 634.
Bisoxothionthiazolidylidenxylol 634.
Bisoxy-benzhydrylbisoxdiazolyl 666 Z. 11 v. u.
— methylxanthin 132.
— phenylpseudothiohydantoin 308.
Bisoxysulfonaphtho-thiazolylthiocarbanilid 437.
— triazolylbenzol 98, 99.
— triazolylcarbanilid 98.
Bisphenyl-butylpyrazolon 144.
— hexylpyrazolindigo 145.

*Bis- siehe auch Di-*

Bisphenyl-hexylpyrazolon 144.
— hydrazonoäthylfurazan 602.
— iminodiphenylthiodiazolidin 598.
— iminophenylthiodiazolidin 599.
— iminothiodiazolidin 598.
— iminothiodiazolin 601.
— oxodimethylpyrazolinylmethan 143.
Bisphenyloxomethylpyrazolinyl-butyrolacton 664.
— phthalid 665.
Bisphenyloxothionthiazolidyliden-dihydrophenanthren 635.
— xylol 634.
Bisphenylphthalylbenzthiazolyldisulfid 371.
Bisphenylthionthiodiazolinyl-disulfid 612.
— mercaptotoluol 611.
Bis-phenyltriazolylketon 196.
— piperonylidenacetylindolizin 570.
— pseudoselenopyrin 122.
— pseudothiohydantoin 304.
— selenopyrin 143.
— selenopyrinbispseudojodmethylat 122.
— semicarbazonoäthylfurazan 602.
— sulfamidphenyltriazol 98.
— sulfonaphthotriazolylanthrachinon 97.
— tetrazolinylidenhexazdien 123.
— theobromincarboylpiperazin 139.
— thiohydantoin 304.
Bisthionphenylthiodiazolinyl-disulfid 612.
— mercaptotoluol 611.
Bis-thioureylenpentan 131.
— tolyloxodimethylpyrazolinylmethan 144.
— tolyltetrazolyldisulfid 121.
— trichlormethyloxdiazol 573.
— trioxoäthylhexahydropyrimidyläthan 164.
— trioxopropylhexahydropyrimidyläthan 164.
Brom-acetoxyphenylbenztriazol 29.
— acetylanthranil 282.
— acetylanthranilsäure, Anhydrid 282.
— acetylnaphthotriazol 19.
— acetyltoluidinophenylthiazol 400.
Brom-äthoxydimethylhydurilsäure 181.
— äthoxyhydurilsäure 180.
— äthoxytetramethylhydurilsäure 181.
— äthylbenzylmorpholin 204.
— äthylmercaptophenylthiodiazolthion 611.
— anilinobenzoyloxdiazol 603.
— anilinomethylthiazolin 261.
— anthrachinonylphthalylbenzthiazol 353.
— anthranilcarbonsäure 377.
— anthroxansäure 377.
— azimethylphenylpyrazolin 8.
— azimethyltolylpyrazolin 8.
— benzfurazan 573.
— benzfurazanoxyd 622.
— benzfuroxan 622.
— benzolsulfonylnaphthotriazol 19.
— benzotriazin 15.
— benzoylenanthranil 296.
— benzthiazolindioxyd 210.
— berberin 516.
— berberinaceton 539.
— berberiniumjodid 516.
— berberrubin 516.
— berberrubinchlorid 516.
— bihydrokotarninhydroxymethylat 644.
Brombiscarbomethoxy-anilinotriazin 65.
— phenyliminotetrahydrotriazin 65.
Brombiscarboxy-anilinotriazin 65.
— phenyliminotetrahydrotriazin 65.
Brom-bishydrokotarninhydroxymethylat 644.
— bismethoxyphenyliminotetrahydrotriazin 65.
— bisoxyanilinotriazin 65.
— bisoxyphenyliminotetrahydrotriazin 65.
— cölestinblau 434.
— dianisidinotriazin 65.
— dihydrophenarsazin 672.
Bromdimethoxymethylendioxy-acetonyldidehydroberbin 539.
— oxodidehydroberbin 537.
Brom-dimethylphthalylphenthiazin 346.
— dimethylxanthin 141.
— dioxodimethyldihydronaphthophenthiazin 346.
— diphthalylphenthiazin 352.
— gallaminblau 433.
Brom-gnoskopin 558.
— indolmethoxyphenylisoxazolindigo 614.
— indolphenylisoxazolindigo 606.
— kotarnin 457.
Brommethoxy-acetoxymethylendioxyoxodidehydroberbin 538.
— dimethylhydurilsäure 180.
— hydurilsäure 180.
— methylendioxymethyldihydroisochinoliniumhydroxyd 457.
— tetramethylhydurilsäure 181.
Brommethyl-acetylnoroxyberberin 538.
— noroxyberberin 537.
— phenylazipyrazolin 8.
— tolylazipyrazolin 8.
Brom-naphthooxazolon 288.
— naphthotriazol 19.
— nitrooxophenyldihydrobenztriazol 41.
— oxidotropan 208.
— oxodihydrophenanthrenotriazin 53.
— oxophenylbenzooxazin 294.
— oxophenyldihydrobenzooxazin 290.
— oxyberberin 537.
— oxyberberinpentabromid 538.
— oxyberberintribromid 538.
— oxydimethoxymethylendioxydidehydroberbin 516.
Bromoxymethoxymethylendioxy-berbin 475.
— oxodidehydroberbin 537.
— tetradehydroberbiniumhydroxyd 516; Anhydrid 516.
Bromoxy-methylpyrazolylbenzoesäure, Lacton 593.
— phenanthrenotriazin 53.
— phenylbenztriazol 29.
— phenylpyrazolylbenzoesäure, Lacton 596.
— pyrazolylbenzoesäure, Lacton 592.
Brom-pentamethylenarsin 671.
— phenthiazon 226.
Bromphenylanthrachinonooxazol 347.
— thiazol 348.
— triazol 72.
Bromphenyl-benzoxazol 235.
— benztriazol 10.
— benztriazoloxyd 10.

*Bis- siehe auch Di-*

Bromphenyl-furylpyrazolon 588.
— iminobenzoyloxdiazolin 603.
— isoxazolon 278.
— oxophenylpyrazolinyl-bromphenyloxophenyl-pyrazolinylidenmethan 149.
— phthalylbenzoxazol 347.
— phthalylbenzthiazol 348.
— phthalylbenztriazol 72.
— rhodanin 310.
— thiazolontolylimid 281.
— triazol 16.
Brom-tetrahydroberberrubin 475.
— tetrazol 109.
— theophyllin 141.
— toluidinophenylthiazol 281.
— tolylanthrachinonotriazol 72.
— tolylnitrosaminophenyl-thiazol 400.
— tolylphthalylbenztriazol 72.
— triphenylazaphthalan 244.
— triphenyldihydrofurano-pyridin 244.
Bulbocapnin 466, 467.
Bulbocapnin-methyläther 467, 468.
— methylätherhydroxy-methylat 467.
Butyl-benzoxazol 216.
— benzylisoxazol 220.
— brombenzylisoxazol 220.
— hydrohydrastinin 446.
— isoxazolcarbonsäureäthyl-ester 376.
Butylphenyl-dioxotriazolidin 59.
— pentamethylenarsonium-hydroxyd 671.
— tetrazol 112.
— urazol 59.

C.

Camphan-oxytriazin 43.
— thiotriazin 43.
Campher-imidsulfonsäure, Sultam 209.
— sulfamid, Anhydrid 209.
Campherylidenmethylamino-gnoskopin 561.
Campherylmethylenamino-gnoskopin 561.
Canadin 472, 473, 474.
Canadin-hydroxyäthylat 472, 473, 474.
— hydroxymethylat 473, 474.
Capriblau GON 417.
Carbäthoxy-aminomethyl-phenylthiazol 401.
— benzylhydrokotarnin 543.
— benzylhydrokotarnin-hydroxymethylat 544.
— phenylcarbonylsalicylamid 320.
Carbaminyl- s. Aminoformyl-.
Carbanilsäuresulfamid, Anhydrid 588.
Carbomethoxy-allyliden-acetyloxazin 354.
— benzenylbismethylphenyl-pyrazolon 187.
— benzenylbisphenylmethyl-pyrazolon 187.
— phenylcarbonylsalicyl-amid 319.
— salicoyltheobromin 140.
Carbonsäuren s. Monocarbon-säuren, Dicarbonsäuren usw.
Carbonyl-aminonaphthol s. Naphthooxazolon.
— ditheobromin 140.
— salicylamid 319.
Carbothialdin 4.
Carboxybenzaminophenyl-benzthiazolcarbonsäure 431.
Carboxymethyl-anthranil-säureformalid 272.
— chlorisatosäureanhydrid 320.
— dichloranthranilsäure-formalid 272.
— dichloroxodihydrobenzo-oxazin 272.
Carboxymethylmercapto-dioxotetrahydropurin 167, 169.
— diphenyltriazolon 82.
— oxodihydropurin 166.
— oxomethyläthyldihydro-purin 166.
— phenmorpholon 354.
— phenylthiodiazolthion 612.
Carboxymethylsulfon-oxo-sulfonaphthylhydrazono-dihydrobenzothiazin-dioxyd 364.
— oxosulfophenylhydrazono-dihydrobenzothiazin-dioxyd 363.
— sulfazon 354.
Carboxyphenoxykaffein 168.
Carboxyphenyl-iminodiphe-nyldihydropyridazin, Lactam 56.
— isobenzaldoxim vgl. 209.
— oxymethyloxybenzyl-pyrazol, Lacton vgl. 613.
— oxymethylpyrazol, Lacton 592.
Carboxyphenyl-oxymethyl-pyrazolcarbonsäure, Lac-ton 619.
— oxyphenylpyrazol, Lacton 596.
— oxypyrazol, Lacton 592.
— oxytetrazol 124.
— tetrazolon 124.
— thienylketoxim, Anhydrid 526.
Carminazarinchinon, Diphen-azin 186.
Carpilin 612.
Carvacroxykaffein 167.
Chelerythrin 500.
Chelerythrin-cyanid 545.
— pseudocyanid 545.
Chelidonin 567.
Chinacridonsäureanhydrid 614.
Chinolinsäureanhydrid 319.
Chinolinylphenylhydrazin 68.
Chinoxalino-naphthsultam 651.
— pyroncarbonsäure 619.
— pyronoxim 593.
Chlor-acetaminonitrophenyl-benztriazol 101.
— acetaminooxyanthrachinon 351.
— acetaminophenylbenz-triazol 101.
— acetoxyphenylbenztriazol 29.
— äthoxybenzfurazan 581.
— äthoxybenzfurazanoxyd 629.
— äthoxybenzfuroxan 629.
— äthoxybenzooxdiazol 581.
— äthyltheobromin 140.
Chloraloxamidsäure, Lacton 312.
Chloramino-aminophenyl-benztriazol 101.
— benzophenazinsulfonsäure, Sultam 651.
— chlorphenylbenztriazol 101.
— nitrophenylbenztriazol 101.
— phenazthioniumhydroxyd 404.
— phenthiazin 404.
— phenylbenztriazol 99, 101.
— phenylphenyltetrazol 113.
— thiophenol 236.
Chloranilino-methylphenyl-thiodiazolin 585.
— methylthiazolin 261.
— naphthochinonimidanil-sulfonsäure, Anhydrid 425.
— naphthochinonimidsulfon-säure, Anhydrid 425.
— naphthsultamchinon 425.
— naphthsultamchinonanil 425.

Chlor-anthronisoxazol 297.
— azimethylphenylpyrazolin 7.
— azimethyltolylpyrazolin 8.
— benzfurazan 573.
— benzfurazanoxyd 622.
— benzfuroxan 622.
— benzophenthiazin 240, 241.
— benzotriazin 15.
— benzoylenanthranil 296.
— berberin 515.
— berberinaceton 539.
— berberiniumjodid 515.
— berberrubin 515.
— berberrubinchlorid 515.
— brommethylbenzooxdiazol vgl. 574.
— carbonylaminonaphthol 288.
— carboxymethylisatosäureanhydrid 320.
— chinoxalinonaphthsultam 651.
— chloroxyindazylbenzoesäure, Lacton 595.
— diazabenzoindolizin 20.
— dihydrodibenzophenarsazin 672, 673.
— dihydrophenarsazin 672.
— dimethoxymethylendioxyacetonyldidehydroberbin 539.
Chlordimethyl-äthylisoharnsäure 158.
— äthylxanthin 140.
— dihydrophenarsazin 672.
— isoharnsäure 158.
— phenmorpholin 212.
— xanthin 140.
Chlordinitro-aminophenoxazin 402.
— methylphenthiazinoxyd 230.
— phenoxazin 223.
— phenthiazinoxyd 230.
Chlor-dioxydihydrophenarsazin 673.
— dioxynaphthsultam 256.
— diphenylacetylendiurein 148.
— diphenyloxazol 237.
— diphenyltriazin 23.
— gnoskopin 558.
— hydratropoylscopin 246.
— isatoessigsäure 320.
— isatosäureanhydrid 320.
— kaffein 140.
Chlormethoxy-benzfurazan 581.
— benzfurazanoxyd 629.
— benzfuroxan 629.
— benzooxdiazol 581.
Chlormethylanilinoformyloxazolidon 261.
Chlormethyl-benzaminoformyloxazolidon 261.
— benzothiazincarbonsäureäthylester 378.
— chlormethylphenmorpholylpentadienylidenphenmorpholiniumhydroxyd 211.
— diazabenzoindolizin 20.
Chlormethylendioxy-dibenzophenazin 628.
— oxotetrahydroisochinolin 525.
— phenanthrenochinoxalin 628.
— phenanthrophenazin 628.
Chlormethyl-isoharnsäure 157.
— oxazolidon 260.
— oxazolidoncarbonsäureanilid 261.
— phenmorpholon 277.
— phenmorpholylpentadienylidenchlormethylphenmorpholiniumhydroxyd 211.
— phenthiazin 227.
— phenylazipyrazolin 7.
— phenyloxazolidon 260, 261.
— phenylthiodiazolidonanil 585.
— pyrazochinazolin 20.
— thiazol 208.
— thiazolon 265.
— tolylazipyrazolin 8.
— triazaindolizin 112.
— xanthin 140.
Chlor-naphthochinonimidsulfonsäure, Anhydrid 287.
— naphthooxazolon 288.
— naphthsultamchinon 287.
— nitrophenoxazin 223.
— nitrophenthiazin 229.
— nitrophenylbenztriazol 11.
— nitrophenylmethylphenyltriazol 16.
— oxidotropan 208.
— oxodihydrophenanthrenotriazin 53.
— oxodimethyldihydrobenztriazol 42.
— oxomethyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— oxophenylbenzooxazin 294.
— oxophenyldihydrobenzooxazin 290.
— oxyanthrachinonoxim, Anhydrid 297.
— oxydimethoxymethylendioxydidehydroberbin 515.
— oxydimethylbenztriazol 30.
— oxydimethyldihydroharnsäure 170.
Chloroxymethoxymethylendioxy-berbin 475.
— tetradehydroberbiniumhydroxyd 515; Anhydrid 515.
Chloroxy-methylthiazol 265.
— naphthochinonimidsulfonsäure, Anhydrid 356.
— naphthsultam 251.
— naphthsultamchinon 356.
— phenanthrenotriazin 53.
— phenylbenztriazol 29.
— phenylpyrazolylbenzoesäure, Lacton 596.
— propylhydrocarbostyrilcarbonsäure, Lacton 337.
— propyltheophyllin 138.
Chlorphenyl-anthrachinonooxazol 347.
— benzooxdiazolincarbonsäuremethylester vgl. 615.
— benzothiazin 236.
— benzoxazol 235.
— chloraminobenztriazol 101.
— diazabenzoindolizin 23.
— dichlordioxybenztriazol 34.
— dioxothiazolidin 305.
— diphenyltriazolin 13.
— iminomethylphenylthiodiazolidin 585.
— phthalylbenzoxazol 347.
— pseudothiohydantoin 305.
— pyrazochinazolin 23.
— senfölglykolid 305.
— tetrachlordioxotetrahydrobenztriazol 66.
Chlor-pyrazochinazolin 20.
— tetrahydroberberrubin 475.
— theobromin 140.
— trimethylisoharnsäure 158.
— trimethylxanthin 140.
— trinitrophenoxazin 224.
— valerolactonhydrocarbostyrilspiran 337.
Cinchomeronylhydrazin 68.
Cinchonigin 576.
Cinchonilin 576.
Cinnamalamino-dioxotriazolidin 61.
— urazol 61.
Cinnamenyl- s. Styryl-.
Cölestinblau B 434.
Coffein s. Kaffein.
Corycavamin 568, 569.
Corycavidin 534.
Corycavidinhydroxymethylat 535.
Corycavin 568, 569.
Corycavinhydroxymethylat 569.
Cumaranondimethylaminobenzthiazolinspiran 549.
Cumarinolin 239.
Cumarinopyridin 289.

Cumarinopyridin-hydroxy-äthylat 289.
— hydroxyallylat 290.
— hydroxybenzylat 290.
— hydroxybutylat 290.
— hydroxyisoamylat 290.
— hydroxymethylat 289.
— hydroxyphenacylat 290.
Cumarono-chinolin 239.
— chinoxalin 579.
Cumarophenazin 579.
Cuprein-anilinooxazol 658.
— mercaptooxazol 658.
Cusparin 461.
Cusparin-hydroxyäthylat 462.
— hydroxymethylat 462.
— hydroxypropylat 462.
Cyan-benzylhydrokotarnin 544.
— benzylhydrokotarninhydroxymethylat 544.
— dihydroberberin 545.
— hydrohydrastinin 542.
— methylanthranilsäureformalid 272.
— tetrazol 183.
Cyanur-amid 74.
— chlorid 7.
— cyanid 91.
— hydrazid 75.
— phenylhydrazid 75.
— säure 73.
Cyanursäure-diäthylester 84.
— triäthylester 35.
— tribenzylester 35.
— trimethylester 35.
Cyanurtricarbonsäure, Derivate 91.
Cyclohexylbenzoxazol 220.
Cyclopropylmercaptomethyloxypyrimidin 587.

D.

Dehydracetsäurephenylhydrazon, Anhydrid 589.
Dehydro-benzylmethyldihydroberberin 508.
— hydurilsäure 165.
— isoamyldihydroberberin 500.
— methylbenzyldihydroberberin 508.
— norketoanhydrokryptopinsäure 541.
Dehydrothio-toluidin 407.
— toluidindisulfonsäure 436.
— toluidinsulfonsäure 435.
— xylidindisulfonsäure 436.
— xylidinsulfonsäure 435, 436.
des-Äthyltetrahydroberberin 471.
des-Methyl-äthylmethyldihydroberberin 494.
— äthyltetrahydroberberin 478.
— benzylmethyltetrahydroberberin 505.
— benzyltetrahydroberberin 503.
— bihydrokotarnin 572.
— bihydrokotarninjodmethylat 572.
— isoamyltetrahydroberberin 483.
— isobihydrohydrastinin 571.
— isobihydrokotarnin 571.
— isobihydrokotarninjodmethylat 571.
— isobutylmethyldihydroberberin 496.
— isopropyltetrahydroberberin 479, 480.
— methyldihydroberberin 491; Hydroxymethylat 492.
— methyltetrahydroberberin 476, 477.
— phenyltetrahydroberberin 502.
— tetrahydroberberin 469, 470.
Desoxy-amalinsäure 163.
— berberin 487.
— epiberberin 488.
— kaffein 125.
— pseudoberberin 732.
Di- s. a. Bis-.
Diacetanthranil 632.
Diaceton-äthylamin 206.
— methylamin 205.
Diacetoxyphenylbenztriazol 34.
Diacetyl-äthoxyphenyldiiminomethyltetrahydrotriazin 66.
— dimethoxydehydrodianthranil 629.
— furazan 602.
— furazanbisphenylhydrazon 602.
— furazandioxim 602.
— furazandisemicarbazon 602.
— methylenthiazolinylidenhydrazin 264.
— oxdiazol 602.
— thionin 416.
Diäthenyltetraaminobenzol 113.
Diäthoxydimethyläthyldihydroharnsäure 178.
Diäthoxy-dimethyldihydroharnsäure 176, 177.
— methyldihydroharnsäure 174.
— oxodihydrotriazin 84.
— trimethyläthyldihydroharnsäure 179.
— trimethyldihydroharnsäure 178.
Diäthylalloxantin 182.
Diäthylamino-anilinooxyphenoxazoncarbonsäureamid 434.
— diäthylaminoanilinooxyphenoxazoncarbonsäureamid 434.
— dioxyphenoxazoncarbonsäureamid 435.
— hydantoincarbonsäure, Lactam vgl. 77.
— oxophenyldihydrobenzooxazin vgl. 425.
— oxyphenoxazoncarbonsäure 433.
— oxyphenoxazoncarbonsäureamid 434.
— phenazthioniumhydroxyd 403.
Diäthyl-cyanursäure 84.
— dioxydihydroharnsäure 179.
Diäthylenguanidin 7.
Diäthyl-harnsäureglykol 179.
— kaffolid 657.
Diäthylpentamethylen-blei 675.
— plumban 675.
— stannan 674.
— zinn 674.
Diäthyl-phenylbenzoylenoxazolidon 341.
— phenyldioxotriazolidin 59.
— phenylurazol 59.
— pyridophthalid 278.
— thiazim 403.
Diamine der Heteroklasse 3 N 104.
— der Heteroklasse 4 N 188.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 409.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 620.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 638.
Diamino-anilinobenzaminomethylphenazthioniumhydroxyd 420.
— anthrachinonbisthioglykolsäure, Dilactam 635.
— arsenostilben vgl. 672.
— benzalaminomelamin 76.

Diaminobenzamino-anilino-methylphenazthionium-hydroxyd 420.
— methylphenazthionium-hydroxyd 420.
— methylphenthiazin 420.
Diamino-benzophenaz-oxoniumhydroxyd 418.
— dimethyldiphenyl 676.
— diphenylbenzdiimidazol 188.
— mercaptotriazin 77.
— methylphenthiazin 412.
— methyltriazin 66.
— naphthsultam 409.
— oxybenzthiazol 430.
— oxydihydroacridylpyridin-carbonsäure, Lacton 621.
— phenazoxoniumhydroxyd 410, 411.
— phenazselenonium-hydroxyd 411, 417.
— phenazthioniumhydroxyd 410, 412.
— phenazthioniumhydroxyd-hydroxymethylat 413.
— phenolchinolinein 621.
— phenselenazim 419.
— phenselenazin 416.
— phenthiazin 410, 412.
— phenylbenztriazol 104.
— phenyltriazin 69.
— phenyltriazol 57.
— tetrazin 130.
— thiodiazol 598.
— thiodiphenylamin 412.
— triazin 65.
— triazol 57.
— trioxydihydroacridyl-pyridincarbonsäure, Lacton 621.
Dianhydro-bisacetamino-terephthalsäure 632.
— dihydrastinin 642.
— dihydrazinoanthrachinon 117.
— dikotarnintrinitro-mesitylen 646.
— dikotarnintrinitroxylol 645.
— dimercaptoanthrachinon-dioxim 627.
— dioximinodimethyl-hexahydroisophthalsäure 631.
— dioxyanthrachinondioxim 627.
— dioxydioximinodihydro-anthracen 627.
— malonyldianthranilsäure 632.
— oxalyldianthranilsäure 632.
Dianilino-diphenyldihydro-pyrazin 116.
— phenazoxoniumhydroxyd 412.
— phenazthioniumhydroxyd 415.
— thiodiazol 598.
Dianisoylfuroxan 614.
Dianthrachinono-oxazin 353.
— thiazin 352; s. a. 353.
Dianthrachinonylbisthiazolo-anthrachinon 636.
Diantipyrylmethan 143.
Diazaindolizin 11.
Diazo-aminobenzolsulfon-säure, Anhydrid 649.
— aminotetrazol 190.
— phenyltriazol 46.
— tetrazol 190.
— tetrazolsemicarbazid 123.
Diazoverbindungen der Heteroklasse 3 N 107.
— der Heteroklasse 4 N 190.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 441.
Diazoxyphenyl-glycin 188.
— glycindiäthylester 188.
Dibarbituryl 162.
Dibenzenyl-azosulfim 577.
— azoxim 577.
— oxoazoxim 577.
Dibenzfurazyl 666.
Dibenzfurazyldioxyd 667.
Dibenzhydryl-bisoxdiazolyl 666.
— dihydrotetrazin 118.
— diphenylacetyldihydro-tetrazin 119.
— oxdiazol 579.
— tetrazin 119.
— triazol 26.
Dibenzimidazylbenzol 118.
Dibenzo-oxazin 223.
— phenselenazin 243, 244.
— phenthiazin 243.
— pyridinophenazin 25.
— thiazin 225.
— thiazindioxyd 222.
Dibenzoyl-aminourazol 60.
— benzenyluramil 654.
— dioxophenyltetrahydro-pyrimidinooxazol 654.
Dibenzoylentriazolin 72.
Dibenzoyl-furazandichlorid 604.
— furazanoxyd 605.
— furoxan 605.
— tetrahydronarkotin 522.
Dibenzthiazolinyl 625.
Dibenzthiazolinyliden-bis-dioxyd 626.
— dioxyd 625.
Dibenzthiazolinylketonbis-dioxyd 630.
Dibenzthiazolyl 626.
Dibenzthiazoxazin 662.
Dibenzyldioxodimethyl-dipyrazolinyl 143.
— dipyrazolinyliden 144.
Dibenzyl-furazanoxyd 578.
— furoxan 578.
Dibrom-acetylanthranil 282.
— acetylanthranilsäure, Anhydrid 282.
— anthranilsäureformalid 273.
— benzthiazolindioxyd 210.
— bihydrokotarnin 644.
— bishydrokotarnin 644.
— cumaronindolindigo 343.
— dibenzthiazolinylbisdioxyd 625.
— dibromanthranoylanthranilsäure, Anhydrid 426.
— dimethylhydurilsäure 164.
— dinitrophenoxazin 224.
— diphenylbisoxazolo-anthrachinon 633.
— hydurilsäure 164.
— indolphenylisoxazolindigo 606.
— methylbenzthiazol 214.
— naphthooxazolon 288.
— nitrosulfazon 274.
— nitrothiophenmorpholon-dioxyd 274.
— oxodibromaminophenyl-benzooxazin 426.
— oxodihydrobenzooxazin 273.
— phenylbenzthiazol 235.
— phenylisoxazolon 279.
— sulfazon 274.
— sulfurylindigo 625.
— tetramethylhydurilsäure 164.
— thiophenmorpholondioxyd 274.
Dicarbonsäuren der Heteroklasse 3 N 89.
— der Heteroklasse 4 N 185.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 383.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 617.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 637.
Dicentrin 466.
Dichinolino-acridin 27.
— chinolin 25.
Dichinolinochinolin-carbonsäure 89.
— dicarbonsäure 90.
— dicarbonsäureanhydrid 654.

*Di- siehe auch Bis-*

Dichinopyridon 33.
Dichlor-acetylnaphthsultam 221.
— aminodithiazol 522.
— aminophenylbenztriazol 101.
— anthranilsäureformalid 272.
— benzolazotheophyllin 158.
— benzyloxdiazolonimid 591.
— bisazodiphenylmethan 116.
— carboxymethylanthranilsäureformalid 272.
— dibenzoyloxdiazolin 604.
— dibromacetylanthranil 282.
— dibromacetylanthranilsäure, Anhydrid 282.
— dihydronaphthsultamphenazin 651.
— diindiazenspiran 116.
— dimethylhydurilsäure 163.
— dinitrophenoxazin 224.
— dioxoiminotetrahydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 337.
— dioxychlorphenylbenztriazol 34.
— hydurilsäure 163.
— iminodihydrobenzophenazinsulfonsäure, Anhydrid 651.
— iminodithiazolidin 522.
— methyldiazabenzoindolizin 20.
— methylpyrazochinazolin 20.
— naphthochinonimidsulfonsäure, Anhydrid 287.
— naphthooxazolon 288.
— naphthsultam 220.
Dichlornaphthsultam-chinon 287.
— chinondichlorid 285.
Dichloroxido-methyltrichlormethylpyrrolidon 265.
— tribrommethylpyrrolidon 265.
— trichlormethylpyrrolidon 265.
Dichloroxo-carboxymethyldihydrobenzooxazin 272.
— dihydrobenzooxazin 272.
— iminotetrahydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 285.
— methyldihydropurin 127.
Dichloroxophenyldihydrobenztriazol 41.
— diazabenzoindolizin 55.
Dichloroxy-dichloroxyphenylbenztriazol 29.
— methylpurin 127.
— naphthsultam 251.
Dichlor-oxyphenyldichloroxybenztriazol 29.
— pentamethylenmonosilan 674.
Dichlorphenyl-bischlorfluorenyltriazol 27.
— diazabenzoindolizin 24.
— dimethylpyrazolopyron 589.
— osotriazolcarbonsäureäthylester vgl. 86.
— pyrazochinazolin 24.
— triazin 16.
— triazolcarbonsäureäthylester vgl. 86.
Dichlor-sulfazon 274.
— tetramethylhydurilsäure 163.
— thiophenmorpholondioxyd 274.
Dicyanfuroxan 617.
Didehydrobulbocapninmethyläther 485.
Difluorenyldihydrotetrazin 119.
Difluorenyliden-dihydrotetrazin 120.
— oxdiazolin 580.
Difluorenyl-oxdiazol 580.
— tetrazin 120.
— triazol 27.
Difluorphenazinoxyd vgl. 576.
Difural-methylpicolid 529.
— picolid 529.
Dihydantoinspiran 159.
Dihydrastinin, Dianhydrid 642.
Dihydrazino-anthrachinon, Dianhydroderivat 117.
— benzalhydrazinotriazin 76.
— dioxotetrahydrodibenzodioxazinyl 638.
Dihydrazono-aminotriazolidin 61.
— benzalhydrazonohexahydrotriazin 76.
Dihydroallokryptopin 509.
Dihydroanhydro-berberin 487.
— dihydrokryptopin 465.
— epiberberin 488.
— isokryptopin 468.
— pseudokryptopin 464.
— pseudomethylberberin 463.
Dihydro-berberin 487.
— chelerythrin 498.
— desoxyberberin 474.
— dioxazinylessigsäure 442.
— isoanhydrokryptopin 476.
— isoindolmorpholiniumbromid 204.
— kryptopin 510.
— methylisotetrahydroanhydroberberin 463.
Dihydro-norhydrastinin 442.
— protopin 506.
— pseudoberberin 732.
— thiazin 206.
Diimidazyl 111.
Diimidazyl-propionsäure 184.
— propylamin 188.
Diimino-aminotriazolidin 61.
— anilinophenyltriazolidin 61.
— methyltetrahydrotriazin 66.
— phenyltetrahydrotriazin 69.
— phenyltriazolidin 57.
— tetrahydrotetrazin 130.
— tetrahydrotriazin 65.
— thiodiazolidin 598.
— thionhexahydrotriazin 77.
— triazolidin 57.
Diindolopyrrol 24.
Diisonitrosoäthylisoeugenolperoxyd 584.
Diisoxazolobenzoldicarbonsäure-diäthylester 637.
— dimethylester 637.
Dijod-histidinanhydrid 197.
— sulfazon 274.
— thiophenmorpholondioxyd 274.
Diketo- s. a. Dioxo-.
Diketo-diphenyldifurylhexahydrotriazolotriazol 667.
— diphenylhexahydrotriazolotriazol 147.
— distyrylhexahydrotriazolotriazol 149.
— tetrahydroanhydrokryptopin 540.
— tetraphenylhexahydrotriazolotriazol 147.
Dimercapto-anthrachinondioxim, Dianhydrid 627.
— anthrachinonoxim, Anhydrid 358.
— difuryldihydrotriazolotriazol 667.
— thiodiazol 598, 600.
Dimethoxy-äthoxymethylendioxydidehydroberbin 514, 517.
— benzisothiazolondioxyd 363.
Dimethoxybenzyl- s. a. Veratryl-.
Dimethoxy-benzylbenzylhydrohydrastinin 501.
— cumaronindolindigo 375.
— cyantriazin 91.
— diacetoxydibenzisoxazolyl 629.
— diacetyldehydrodianthranil 629.

***Di- siehe auch Bis-***

Dimethoxy-dihydroharnsäure 172.
— dimethoxybenzyldimethoxyphthalidylisochinolin 375.
— dimethyläthyldihydroharnsäure 178.
Dimethoxydimethyläthylmethylendioxyvinylphenyl-dihydroisochinolin 494.
— tetrahydroisochinoliniumhydroxyd 478.
Dimethoxydimethyl-diäthyldihydroharnsäure 179.
— dihydroharnsäure 175.
Dimethoxydimethylisobutylmethylendioxyvinylphenyl-dihydroisochinolin 496.
— tetrahydroisochinolin 483.
Dimethoxydimethylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 465.
— methylbenzylisoindolin 464.
— vinylphenyldihydroisochinolin 491; Hydroxymethylat 492.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 476, 477.
Dimethoxy-diphenylbisazophenylisoxazolon 330.
— isoamyloxymethylendioxydidehydroberbin 514.
Dimethoxymethyläthylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 465.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 478.
Dimethoxy-methyldihydroharnsäure 173.
— methylendioxyacetonyldidehydroberbin 539.
Dimethoxymethylendioxyäthyl-benzyldidehydroberbin 508.
— berbin 478.
— berbiniumhydroxyd 472, 473, 474.
— desdihydroberbin 465.
— didehydroberbin 493.
— didehydrodesdihydroberbin 471.
Dimethoxymethylendioxy-aporphin 466, 467, 468.
— benzolazoäthyldidehydroberbin 550; s. a. 732.
— benzolazobenzyldidehydroberbin 550.
Dimethoxymethylendioxy-benzolazomethylbenzyldidehydroberbiniumhydroxyd 550.
— benzylberbin 504.
— benzylberbiniumhydroxyd 475.
— benzyldidehydroberbin 507.
— berbin 472, 473, 474, 475.
— dibromäthylphenylbenzyltetrahydroisochinolin 464.
— didehydroberbin 487, 488, 732.
— didehydroberbincarbonsäurenitril 545.
Dimethoxymethylendioxydimethyl-äthyldidehydroberbiniumhydroxyd 495.
— äthylidendidehydroberbiniumhydroxyd 499.
— benzyldidehydroberbiniumhydroxyd 508.
— berbin 479.
— berbiniumhydroxyd 477.
— didehydroberbin 493.
— didehydroberbiniumhydroxyd 492.
— dihydroindenoisochinolin 489, 490.
— dihydronaphthoisochinolin 498.
— isobutyldidehydroberbiniumhydroxyd 497.
— isopropyldidehydroberbiniumhydroxyd 496.
— phenyldidehydroberbiniumhydroxyd 507.
— tetrahydroindenoisochinolin 476.
Dimethoxymethylendioxy-dioxomethyldihydroindenoisochinolin 541.
— formylbenzaltetrahydroisochinolin 516—517.
— isoamylberbin 483.
— isoamyldidehydroberbin 496.
— isobutylberbin 482.
— isobutyldidehydroberbin 495.
— isopropylberbin 480.
— isopropyldidehydroberbin 494.
Dimethoxymethylendioxymethyl-acetonyldidehydroberbin 540.
— äthylberbin 481.
— äthyldidehydroberbin 494.
— äthyldihydronaphthoisochinolin 499.
Dimethoxymethylendioxymethyl-äthylidendidehydroberbin 499.
— aminonaphthylbenzaldehyd 500.
— benzylberbin 506.
— benzyldesdihydroberbin 502.
— benzyldidehydroberbin 508.
— benzyltetradehydroberbin 508.
— berbin 477.
— berbiniumhydroxyd 473, 474, 476.
— desdihydroberbin 465.
— diacetylmethyldihydronaphthoisochinolin 541.
Dimethoxymethylendioxymethyldidehydro-berbin 492.
— berbincarbonsäurenitril 545.
— berbiniumhydroxyd 487, 488.
— desdihydroberbin 470, 471.
Dimethoxymethylendioxymethyl-dihydrodibenzoindolizinhydroxymethylat 489.
— dihydronaphthoisochinolin 498.
— dihydronaphthoisochinolincarbonsäurenitril 545.
— isoamylberbin 484.
— isoamyldidehydroberbin 497.
— isobutylberbin 484.
— isobutyldidehydroberbin 497.
Dimethoxymethylendioxymethylisopropyl-berbin 482.
— didehydroberbin 495.
— didehydrodesdihydroberbin 480.
— tetrahydrodibenzoindolizinhydroxymethylat 481.
Dimethoxymethylendioxymethyl-naphthoisochinoliniumhydroxyd 500.
— nitrocyanbenzyldihydronaphthoisochinolin 546.
— phenylberbin 505.
— phenyldidehydroberbin 507.
— propyldidehydroberbin 495.
— propyldihydronaphthoisochinolin 499.

*Di- siehe auch Bis-*

Dimethoxymethylendioxy-naphthalinazobenzyl-didehydroberbin 550.
— nitromethyldidehydroberbin 492.
— octyldidehydroberbin 497.
— oxoacetonylberbin 540.
— oxoäthylberbin 535.
— oxodidehydroberbin 537, 538.
— oxodimethyldesdihydroberbin 534.
— oxoisoamylberbin 535.
— oxomethyldesdihydroberbin 532, 533.
— phenacyldidehydroberbin 540.
— phenylberbin 502.
— phenyldidehydroberbin 506.
— propyldidehydroberbin 494.
— tetradehydroberbiniumhydroxyd 513, 516.
— vinylphenylbenzyltetrahydroisochinolin 470.
— vinylphenylisocarbostyril vgl. 519.
Dimethoxymethylisoamylmethylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinolin 483.
Dimethoxymethylisopropylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 466.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 479.
Dimethoxymethylmethylendioxy-äthylphenylbenzyltetrahydroisochinolin 501.
— äthylphenyltetrahydroisochinolin 464.
— methylbenzaltetrahydroisochinolin 468.
— methylbenzyltetrahydroisochinolin 464.
— vinylphenylbenzyltetrahydroisochinolin 504.
— vinylphenyldihydroisochinolin 486.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 469.
Dimethoxymethylphenylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 501.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 502.
Dimethoxy-methylsaccharin 363.
— oxobenzooxazin 363.
Dimethoxy-oxophenylisoxazolinylidenhydrazinodiphenylazoaminonaphtholdisulfonsäure 330.
— oxydimethoxyindazylbenzoesäure, Lacton 615.
— phenazoxoniumhydroxyd 257.
— phenylisozimtaldoxim vgl. 256.
— phthalidylmethylendioxyoxotetrahydroisochinolin 525.
— phthalidylnarkotin 570.
— phthalidylpapaverin 375.
— saccharin 363.
— tetramethyldihydroharnsäure 178.
— triazincarbonsäurenitril 91.
Dimethoxytrimethyl-äthyldihydroharnsäure 178.
— dihydroharnsäure 177.
— methylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 477.
Dimethyl-acetylanthranil 284.
— acetylanthranilsäure, Anhydrid 284.
— acetylendiurein 131.
Dimethylacetyl-furfurylidenacetylpyrrol 338.
— phthalidylidenpyrrolenin 340.
— pyrrolenphthalid 340.
— xanthin 139.
Dimethyl-äthenyluramil 653.
— äthoxyacetoxydihydroharnsäure 177.
— äthoxyhydurilsäure 180.
— äthoxyisoharnsäure 171.
Dimethyläthyl-äthoxyxanthin 168.
— berberinal 535.
— chlorisoharnsäure 158.
— chlorxanthin 140.
— diäthoxydihydroharnsäure 178.
— dihydantoinspiran 160.
— dihydroberberin vgl. des-Methyläthylmethyldihydroberberin.
— dihydroberberiniumhydroxyd 495.
— dimethoxydihydroharnsäure 178.
— harnsäure 156.
— harnsäureglykoldiäthyläther 178.
— harnsäureglykoldimethyläther 178.
Dimethyläthylidendihydroberberiniumhydroxyd 499.
Dimethyläthyl-kaffolid 656, 657.
— methoxyxanthin 168.
— phthalidylidenpyrrolenin 293.
— pyrrolenphthalid 293.
— spirodihydantoin 160.
— triazopyrimidinhydroxylsäure 129.
— xanthin 138.
Dimethyl-alloxantin 182.
— allylxanthin 138.
— aminoäthylpiperonylidenhydrohydrastinin 571.
Dimethylaminoanilino-benzophenazoxoniumhydroxyd 418.
— oxodihydrothionaphthenylidenindolenin 344.
— phenazoxoniumhydroxyd 412.
Dimethylamino-anthrathiazol 426.
— benzalrhodaninpropionsäure 428.
— benzophenazoxoniumhydroxyd 409.
— benzophenoxazinsulfonsäure 436.
— benzophenoxazon 421.
— diäthylaminomethylphenazoxoniumhydroxyd 417.
— dioxyphenoxazin 422.
— dioxyphenoxazoncarbonsäureamid 434.
— dioxyphenoxazoncarbonsäuremethylester 434.
— hydantoincarbonsäure, Lactam vgl. 77.
— methoxymethylendioxyvinylbenzylhydrokotarnin 572.
— methoxyphenoxazon 423.
Dimethylaminomethoxyphenoxazon-carbonsäure 433.
— carbonsäuremethylester 433.
Dimethylamino-methylanilinophenazthioniumhydroxyd 415.
— methylphenylbenzthiazolsulfonsäure vgl. 436.
— oxymethoxycarbomethoxyphenazoxoniumhydroxyd 433.
— oxyphenazthioniumhydroxyd 421.
— oxyphenoxazon 423.
Dimethylaminooxyphenoxazon-carbonsäure 432.
— carbonsäureamid 433.


*Di- siehe auch Bis-*

Dimethylamino-oxyphenoxazoncarbonsäuremethylester 433.
— phenazthioniumhydroxyd 403.
— phenolchinolinein 549.
— phenoxazoncarbonsäure 431.
— phenoxazoncarbonsäuremethylester 432.
— phenthiazon 421.
— phenylbenzophenonisoxim vgl. 232.
— phenyldibenzhydryltriazol 26.
— phenyliminooxodihydrothionaphthenylidenindolin 344.
— phenyliminophenylrhodanin 350.
— phenylphthalylbenzthiazol 429.
— sulfoanilinophenazoxoniumhydroxyd, Anhydrid 412.
Dimethyl-anthrachinonothiazolin 340.
— azothiazolin 440.
— benzaminoäthyloxazolon 423.
— benzenyluramil 654.
— benzoylxanthin 139.
— benzthiazoliumhydroxyd 214.
— benzthiazolon 275.
— benzthiazolthion 275.
Dimethylbenzthiazolthionhydroxymethylat 276.
— sulfonsäure 398.
Dimethyl-benzyldihydroberberiniumhydroxyd 508.
— benzyltetrahydroberberin s. Methylbenzylmethyltetrahydroberberin.
— bromäthoxyhydurilsäure 181.
— brommethoxyhydurilsäure 180.
— bromxanthin 141.
— carbäthoxyaminobenzylisoxazol 401.
— carbäthoxyxanthin 139.
— carboxyvinylisoxazoloncarbonsäure, Dinitril 393.
— chlorisoharnsäure 158.
— chloroxydihydroharnsäure 170.
— chloroxypropylxanthin 138.
— chlorxanthin 140.
— cinchomeronsäureanhydrid 323.
Dimethyl-cumarinopyridin 292.
— cyanursäure 76.
— cyanvinylcyanisoxazolon 393.
— dehydrohydurilsäure 165.
— desoxyberberin 493.
— diäthoxydihydroharnsäure 176, 177.
Dimethyldiäthyl-alloxantin 182.
— dihydantoinspiran 160.
— dimethoxydihydroharnsäure 179.
— harnsäure 157.
— harnsäureglykoldimethyläther 179.
— spirodihydantoin 160.
Dimethyl-dibenzthiazolinspiran 625.
— dibenzthiazolyl 626.
— dibromhydurilsäure 164.
— dichlorhydurilsäure 163.
— dihydantoinspiran 159.
Dimethyldihydro-berberin 493; vgl. a. des-Methylmethyldihydroberberin.
— berberiniumhydroxyd 492.
— desoxyberberin 479.
— tetrazin 111.
Dimethyl-diimidazolobenzol 113.
— dimethoxyäthylmethylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 478.
— dimethoxydihydroharnsäure 175.
— dimethylphenmorpholylpentadienylidenphenmorpholiniumhydroxyd 212.
— dioxobenzyltetrahydrotriazin 69.
— dioxoiminohexahydropurin 155.
— dioxophenyltetrahydropyrimidinooxazol 654.
— dioxophenyltetrahydrotriazin 68.
— dioxotetrahydropurin 141; s. a. Dimethylxanthin.
— dioxydihydroharnsäure 174.
— dioxypurin 142.
— diphenylbisazophenylisoxazolon 330.
— diphenyldiimidazolobenzol 114.
— diphenylenjodoniumhydroxyd 676.
— diphenyloxazolidin 234.
Dimethyldiphenyl-oxazolidon 293.
— oxazolidoncarbonsäureanilid 293.
— pyridinopyrazol 20.
— thionin 415.
Dimethylfurfurylidenacetylpyrrol 286.
— pyrrolcarbonsäure 389.
Dimethyl-furylimidazoleninoxyd 574.
— furylimidazoloxyd 574.
— gallocyanin 433.
— guanin 135.
— guaninhydroxymethylat 136.
— harnsäure 155.
— harnsäuredichlorid 150.
— harnsäureglykol 174.
Dimethylharnsäureglykoläthyläther 176.
— äthylätheracetat 177.
— diäthyläther 176, 177.
— dimethyläther 175.
— methyläther 175.
— propyläther 177.
Dimethylhydurilsäure 163.
Dimethylisobutyldihydro-berberin vgl. des-Methylisobutylmethyldihydroberberin.
— berberiniumhydroxyd 497.
Dimethyl-isocyanursäure 76.
— isopropyldihydroberberiniumhydroxyd 496.
— isoxazoliumhydroxyd 208.
— kaffolid 655.
Dimethylmethoxy-hydurilsäure 180.
— isoharnsäure 170, 171.
— phenylendoaniloxazolin 582.
— phenyloxazol 250.
Dimethyl-methylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 443.
— methylthienyldihydropyridindicarbonsäurediäthylester 383.
— oxazol 208.
— oxazolidiniumhydroxyd 203.
— oxoiminotetrahydropurin 135.
— oxomethoxymethylphenylmorpholiniumhydroxyd 354.
— oxomethyliminotetrahydropurinhydroxymethylat 138.
— oxomethylisoxazolinylidenisoxazolin 264.

Dimethyl-oxophenylmorpholiniumhydroxyd 277.
— oxyäthoxydihydroharnsäure 176.
— oxydihydroharnsäure 170.
— oxymethoxydihydroharnsäure 175.
— oxypropyloxydihydroharnsäure 177.
Dimethylpentamethylenarsoniumhydroxyd 670.
— monosilan 674.
— silicium 674.
— stannan 674.
— zinn 674.
Dimethyl-phenazoxoniumsalze 233.
— phenazthioniumhydroxyd 233.
— phenmorpholin 211.
— phenmorpholylpentadienylidendimethylphenmorpholiniumhydroxyd 212.
— phenoxazin 233.
— phenselenazin 234.
— phenthiazin 233.
— phenthiazinoxyd 234.
— phenylazipyrazolin 9.
Dimethylphenylcarboxychinolyl-methylpyrazolon 95.
— pyrazolon 94.
Dimethylphenyl-dihydroberberiniumhydroxyd 507.
— dioxotriazolidin 58.
— imidazoleninoxyd vgl. 575.
— isoxazolon 284.
— methylcarboxychinolylpyrazolon 95.
— naphthotriazol 17.
— oxazol 219.
— oxazolon 284.
— pyrazolopyron 589.
— thiazol 219.
— tolylpyrazolopyrazol 115.
— triazaindolizin 115.
— triazol 6.
— triazopyrimidin 115.
— urazol 58.
Dimethyl-phthalidylidenpyrroleninylpropionsäure 389.
— phthalylbenzthiazolin 340.
— pyrazobenzotriazin 114.
— pyrazolanthrongelb 150.
— pyridindicarbonsäureanhydrid 323.
— pyridinochinazolon 51.
— pyridintricarbonsäureanhydrid 392.
— pyridophthalid 277.
Dimethyl-pyrrylpyrazolcarbonsäurehydrazid 88.
— rhodim 265.
— spirodihydantoin 159.
Dimethylsulfoaminomethylphenyl-benzthiazol 435.
— benzthiazolsulfonsäure 436.
Dimethyl-tetrabenzodiphenazinyl 121.
— tetrahydroberberin 479; vgl. a. Methylmethyltetrahydroberberin.
— tetrahydroberberiniumhydroxyd 477.
— tetrahydrocumarinopyridin 286.
— tetrazin 111.
— thiadiazabicyclononadienon 587.
— thiazim 403.
— thiazol 203.
— thiazolon 265.
— thienyldihydropyridindicarbonsäurediäthylester 383.
— thienylpyridindicarbonsäure 383.
— thionin 413.
— thionolin 421.
— triazabenzoindolizin 114.
— triazol 5, 6.
— triazolcarbonsäure 87.
— triazolhydroxymethylat 5.
— triazopyrimidinhydroxylsäure 128.
— trimethylenoxazolidin vgl. 207.
— xanthin 134, 135.
Dinaphthindonooxazin 349.
Dinaphthothiazin 243.
Dinaphthyldioxodimethyldibenzyldipyrazolinyl 149.
Dinitro-acetaminophenoxazin 405.
— benzaminomethylbenzoylphenthiazin 406.
— benzaminomethylphenthiazin 406.
— benzfurazanoxyd 623.
— benzfuroxan 623.
— benzolazomethylisoxazolon 315.
— benzolazooxymethylisoxazol 315.
— benzoylphenthiazin 229.
— benzylhydrohydrastinin 451.
— benzylhydrokotarnin 459.
— diphenylaminselenoxyd 232.
— kryptopin 534.
Dinitromethyl-phenthiazinoxyd 230.
— phenylbenztriazol 13.
Dinitronaphtho-furazan 575.
— furazanoxyd 625.
— furoxan 625.
— oxdiazol 575.
Dinitro-naphthsultam 221.
— phenoxazin 223.
— phenselenazin 231.
— phenselenazinoxyd 232.
— phenthiazin 229.
Dinitrophenthiazin-hydroxymethoxyphenylat 230.
— hydroxyoxycarboxyphenylat, Anhydroverbindung 230.
— hydroxythienylat, Anhydroverbindung 230.
— hydroxytrimethylphenylat, Anhydroverbindung 230.
— oxyd 229.
Dinitrophenyl-benztriazol 10; s. a. 11.
— oxytriazolcarbonsäuremethylester 93.
— triazoloncarbonsäuremethylester 93.
Dinitroso-benzol 622.
— dinitrobenzol 623.
— dinitronaphthalin 625.
— naphthalin 624.
— nitrobenzol 623.
— nitroxylol 623.
— phenylarsinsäure 639.
— toluol 623.
Dioximino-dimethylhexahydroisophthalsäure, Dianhydrid 631.
— isoxazolin 314.
Dioxo-acetoxydiphenyläthyltetrahydrotriazin 85.
— äthoxyphenylthiazolidin 308.
— äthylbenzyltetrahydrotriazin 69.
— äthyloxazolidin 302.
— äthylphenylhexahydrotriazin 68.
— äthylphenyltriazolidin 58.
— äthyltetrahydropurin 142.
— aminobenzalthiazolidin 427.
— aminodihydronaphthoindolochinoxalin 105.
— aminotriazolidin 60.
— aminotriazolin 64.
— anilinodihydropyrrolopyridin 68.
— anilinomethylenthiazolidin 350.

*Di- siehe auch Bis-*

Dioxo-anilinophenyltriazolidin 61.
— benzalaminotriazolidin 61.
— benzalaminotriazolin 65.
— benzalthiazolidin 334.
— benzylphenäthylmorpholin 340.
— benzyltetrahydrotriazin 69.
— biscyaniminodekahydrotetraazaanthracen 161.
— bisdijodimidazylmethylpiperazin 197.
— bisimidazylmethylpiperazin 197.
— bisjodimidazylmethylpiperazin 197.
— butylphenyltriazolidin 59.
— butyltetrahydrotriazin 66.
— chlorphenylthiazolidin 305.
— cinnamalaminotriazolidin 61.
— diäthylphenyltriazolidin 59.
— dibenzodioxazinyl 632.
— dibenzyltetrahydrotriazin 69.
— dibutyldiphenyldipyrazolinyl 144.
— dihexyldiphenyldipyrazolinyl 144.
— dihexyldiphenyldipyrazolinyliden 145.
— dihydrazinotetrahydrodibenzodioxazinyl 638.
— dihydrobenzooxazin 319.
— dihydrophenoxazin 256.
Dioxodimethyl-benzyltetrahydrotriazin 69.
— dibenzyldinaphthyldipyrazolinyl 149.
— dibenzyldipyrazolinyl 143.
— dibenzyldipyrazolinyliden 144.
— dioxazinobenzol 632.
— hexahydroimidazoloimidazol 131.
— phenyltetrahydropyrimidinooxazol 654.
— phenyltetrahydrotriazin 68.
— phenyltriazolidin 58.
— tetrahydropurin 141, 142; s. a. Dimethylxanthin.
Dioxodioximinodipyrazolidyliden vgl. 161.
Dioxodiphenyl-dihydrobisoxazoloanthracen 633, 634.
— dihydroditriazolobenzol 196, 197.
— hexahydroimidazoloimidazol 148.
Dioxodiphenyl-tetrahydrodipyrazolobicyclononadien 145.
— tolylthiazolidin 338, 339.
— triazolidin 60.
Dioxo-formyloxazolidin, Derivate 350.
— furfurylidenimidazolidin 603.
— furylhexahydropyrimidin 602.
Dioxohexahydro-imidazoloimidazol 131.
— imidazoloimidazoldicarbonsäure 187.
— triazin 63.
Dioxohexahydrotriazinylessigsäure-äthylester 65.
— methylester 63.
Dioxo-imidazolidindioxooxazolidinspiran 654.
— iminodimethylhexahydropurin 155.
— iminofurfurylidenhexahydropyrimidin 607.
— iminohexahydrotetraazaindolizin 194.
— iminohexahydrotriazin 73.
— indolinylhydrokotarnin 548.
— isoamylphenyltriazolidin 59.
— isobutylphenyltriazolidin 59.
— isopropylphenyltriazolidin 59.
Dioxomethoxyphenyl-tetrahydrotriazin 85.
— thiazolidin 308.
Dioxomethyl-äthylphenyltriazolidin 58.
— äthyltetrahydropurin 142.
— allylphenyltriazolidin 60.
— benzylphenäthylmorpholin 340.
— benzyltetrahydrotriazin 69.
— butylphenyltriazolidin 59.
— diphenyltriazolidin 60.
Dioxomethylendioxystyrylhexahydropyrimidin 632.
— tetrahydrotriazin 660.
Dioxomethyl-hexahydrotriazinylessigsäureureid 95.
— isoamylphenyltriazolidin 60.
— oxazolidin 312.
— oxydiphenyläthyltetrahydrotriazin 85.
— phenylbenzoyltetrahydropyrimidinooxazol 654.
Dioxomethyl-phenyltetrahydropyrimidinooxazol 653.
— phenyltetrahydrotriazin 68.
— phenyltriazolidin 58.
— propylphenyltriazolidin 59.
— tetrahydropurin 141; s. a. Methylxanthin.
— tetrahydrotriazin 65.
Dioxo-nitrobenzalthiazolidin 335.
— oktahydrobisoxazolofuran vgl. 640.
— oxazolidin 301.
— oxazolidinaldehyd, Derivate 350.
— oximinopyrrolidinpyrazolindicarbonsäureäthylesteramidspiran 96.
— oxydiphenyläthyltetrahydrotriazin 85.
— phenäthyltetrahydrotriazin 70.
Dioxophenyl-acetylfurylpyrrolidin 351.
— äthylidenoxazolidin 318.
— aminobenzalthiazolidin 427.
— anilinomethylenthiazolidin 350.
— benzalthiazolidin 335.
— cyanbenzaloxazolidin 392.
— dibenzoyltetrahydropyrimidinooxazol 654.
— dicyanpropylidenoxazolidin 393.
— dihydroanthracenooxazol 347, 348.
— hexahydrotriazinylessigsäureureid 95.
— iminomethylphenylthiazolidin 350.
— iminomethylthiazolidin 350.
Dioxophenylmethylendioxyphenyl-acetylpyrrolidin 530.
— pyrrolin 528.
Dioxophenyl-nitrobenzalthiazolidin 335.
— oxazolidin 302, 322.
— oxazolidylidenglutarsäuredinitril 393.
— oxazolidylidenphenylessigsäurenitril 392.
— salicylalthiazolidin 365.
— tetrahydropyridinopyridazin 68.
— tetrahydropyrimidinooxazol 653.
— tetrahydrotriazin 68.
— thiazolidin 305.

Dioxophenyl-triazolidin 57.
— triazolin 64.
Dioxo-piperonylidenimidazolidin 631.
— piperonylidenthiazolidin 553.
— propylphenyltriazolidin 59.
— pyrrolidinpyrazolindicarbonsäureäthylesteramidspiran 96.
— styryltetrahydrotriazin 70.
Dioxotetrahydro-chinolinopyrimidin 70.
— dichinolyldicarbonsäureanhydrid vgl. 608.
— dipyrazolobicyclononadien 145.
— dithiazinoanthrachinon 635.
— purin 131, 141.
— pyrazolopyridazincarbonsäure und Derivate 186.
— pyridinopyridazin 68.
Dioxotetramethyl-morpholinophenylessigsäure 314.
— tetrahydrofuranpyrrolidinspiran vgl. 318.
Dioxothiazolidin 303.
Dioxothion-furfurylidenhexahydropyrimidin 607.
— hexahydropurin 157.
— methylfurfurylidenhexahydropyrimidin 607.
— piperonylidenhexahydropyrimidin 634.
Dioxo-tolylthiazolidin 307.
— triazolidin 56.
— triazolin 64.
— tribenzyltetrahydrotriazin 70.
— trichlormethyloxazolidin 312.
— trimethyltetrahydropurin 142; s. a. Trimethylxanthin.
— trimethyltetrahydropyrimidinooxazol 653.
— triphenylthiazolidin 338.
Dioxoverbindungen
der Heteroklasse 3 N 56.
— der Heteroklasse 4 N 130.
— der Heteroklasse 5 N 194.
— der Heteroklasse 6 N 196.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 301.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 527.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 553.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 569.
Dioxoverbindungen
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 598.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 630.
— der Heteroklasse 3 O, 2 N 640.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 653.
— der Heteroklasse 2 O, 3 N 660.
— der Heteroklasse 2 O, 4 N 667.
Dioxy-äthyldihydroharnsäure 178.
— äthylpurin 142.
— aminonaphthalinsulfonsäure, Sultam 256.
— aminosulfophenylxanthen, Sultam 501.
— aminotriazin 73.
— anthrachinondioxim, Dianhydrid 627.
— benzyltriazin 69.
— bisäthylmercaptodipyrimidyl 171.
— butyltriazin 66.
— carboxymethylmercaptopurin 169.
— chinolinopyrimidin 70.
— cumaronindolindigo 375.
— diäthylaminophenoxazoncarbonsäureamid 435.
— diäthyldihydroharnsäure 179.
— dibarbituryl 181.
— dichinolyldicarbonsäureanhydrid 614.
— difuryldihydrotriazolotriazol 667.
Dioxydihydro-harnsäure 172.
— triazin 63.
— triazinylessigsäureäthylester 63.
— triazinylessigsäuremethylester 63.
Dioxydimethoxymethylendioxy-dimethyltetrahydroindenoisochinolin 519.
— methyläthylberbin 520.
— methylisopropylberbin 521.
— methylpropylberbin 520.
Dioxydimethoxyoxomethylmethylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinolin 541.
Dioxydimethylamino-phenoxazin 422.
— phenoxazoncarbonsäureamid 434.
— phenoxazoncarbonsäuremethylester 434.
Dioxy-dimethyldihydroharnsäure 174.
— dimethylfurylimidazolin 581.
— dimethylpurin 142.
— dioximinodihydroanthracen, Dianhydrid 627.
— diphenyldihydrotriazolotriazol 147.
— distyryldihydrotriazolotriazol 149.
— hexaoxododekahydrodipyrimidyl 181.
— hydurilsäure 181.
— hypoxanthin vgl. 167.
— isoanhydrodihydrokryptopin 519.
— mercaptopurin 157.
— methyläthylpurin 142.
— methyläthyltetrahydroberberin 520.
— methyldihydroharnsäure 172, 173.
Dioxymethylendioxy-didehydronoraporphin, Derivate 485.
— tetradehydroberbiniumhydroxyd, Anhydrid 513.
Dioxymethyl-isopropyltetrahydroberberin 521.
— mercaptopurin 169.
— phenoxazimcarbonsäuremethylbetain 432.
— propyltetrahydroberberin 520.
— purin 141.
— triazin 65.
Dioxy-naphthsultam 256.
— oxodihydropurin vgl. 167.
— phenäthyltriazin 70.
— phenylbenztriazol 34.
— phenyltriazin 68.
— purin 131, 141.
— pyrimidinindolindigo 79.
— styryltriazin 70.
— triazol 56.
— trimethyldihydroharnsäure 177.
— trioxooktahydropurin 172.
Dioxyverbindungen
der Heteroklasse 3 N 33.
— der Heteroklasse 4 N 122.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 256.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 463.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 567.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 583.
— der Heteroklasse 4 O, 2 N 643.

*Di- siehe auch Bis-*

Diperinaphthindonooxazin 349.
Diphenanthrenooxazin 244.
Diphenthiazinyl 227.
Diphenyl-acetylaminodibenzhydryltriazol 26.
— acetyldibenzhydryldihydrotetrazin 119.
— acetylendiurein 148.
— acetyltriazol 22.
— äthylmercaptotriazolon 82.
— aminarsinchlorid 672.
— aminothiazolon 423.
— aminsulfoxyd 226.
— benzoylisoxazolin 301.
— benzylmercaptotriazolon 82.
— benzyltriazolin vgl. 14.
Diphenylbis-aziminochinon 196, 197.
— azobenzyldesoxyberberin 551.
— azodimethoxymethylendioxybenzyldidehydroberbin 551.
— azophenylisoxazolon 329.
— methylselendimethyldipyrazolyl 122.
— methylselendimethyldipyrazolylbishydroxymethylat 122.
— nitrophenyldihydrotetrazin 115.
— oxazoloanthrachinon 633, 634.
— phenyliminothiodiazolidin 598.
— thiazoloanthrachinon 633.
Diphenyl-carbodiazon 124.
— carboxymethylmercaptotriazolon 82.
— chloroxyphenyltriazin 33.
— chlorphenyltriazolin 13.
— cyandihydrobenzooxazin 381.
— dihydrobenzooxazincarbonsäurenitril 381.
— dihydronaphthotriazin 24.
— dihydrotetrazin 116.
— dihydrotetrazinopyronoxim 664.
— dimethyldiimidazolobenzol 114.
Diphenyldioxo-dibutyldipyrazolinyl 144.
— dihexyldipyrazolinyl 144.
— dihexyldipyrazolinyliden 145.
— dihydroditriazolobenzol 196, 197.
— tetrahydrodipyrazolobicyclononadien 145.
— triazolidin 60.
Diphenyl-disazosalicylsäuresulfazon 321.
— dithiazolinoanthrachinon 633.
— ditriazolylketoncarbonsäure 198.
Diphenylen- s. a. Phenanthreno-.
Diphenylendoanilotriazolin 110.
Diphenylenjodoniumhydroxyd 676.
Diphenyl-furazanoxyd 577.
— furoxan 577.
— glyoxaldiisoxim vgl. 622.
— glyoxim vgl. 622.
— iminothiontriazolidin vgl. 62.
— isoxazol 237.
— isoxazolcarbonsäure 382.
— isoxazolidon 292.
— isoxazolin 236.
— jodbismethylmercaptotriazolin 83.
— mercaptoendoxytriazolin 62.
— mercaptoiminotriazolin vgl. 83.
— mercaptotriazolon 62.
— methoxyphenyltriazolin 14.
— methoxytriazolon 80.
Diphenylmethyl- s. a. Benzhydryl-, Methyldiphenyl-.
Diphenyl-methyldihydropyrazolofurazan 663.
— methylenaminooxomethyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— methylendothiotriazolin 649.
Diphenylmethylmercaptoendothiotriazolin 652.
— endoxytriazolin 651.
— triazolon 81.
Diphenyl-methylpyrazolotriazol 192.
— naphthyloxazolidon 292.
— naphthyltriazol 22.
— nitrobenzylmercaptotriazolon 82.
— oxazin 238.
— oxazol 237.
— oxazolin 236.
— oxazolon 281.
— oxdiazol 577.
— oxdiazoloxyd 577.
— oxothiontriazolidin 62.
— oxotriazolinylthioglykolsäure 82.
— oxydimethylcarboxyphenyldipyrazolopyran, Lacton 666.
Diphenyl-oxyphenyltolyltetrahydrotriazin 32.
— oxyphenyltriazin 33.
— oxytetrazoliumhydroxyd, Anhydrid 124.
— pseudohydantoin 302.
— pseudothiohydantoin 305.
— pyrrolochinoxalin 25.
— tetrazin 116.
— tetrazol 112.
— thiazol 238.
— thiazolontolylimid 295.
— thiodiazol 576, 577.
— thionin 415.
— thiourazol 62.
— thiourazolimid vgl. 62.
Diphenyltolyl-oxasulfinazol 450.
— oxazolidon 292.
— oxazolon 295.
— oxthiazoloxyd 450.
— triazol 21.
— triazolidin 9.
— triazolin 13.
Diphenyl-triazol 21.
— triazolcarbonsäuremethylester 89.
— triazolin 13.
— triazoloisoxazol 663.
— triazolon 46.
— triazolonimid 45.
— trimethylphenyltriazolin 14.
— urazol 60.
Diphthalyl-diaminophenanthrenchinon 165.
— dibenzthiazolinyliden 636.
— dibenzthiazolyl 636.
— diphenoxazinochinon 636.
— phenoxazin 353.
— phenthiazin 352, 353.
— tetrahydrochinoxalinochinoxalin 162.
Dipiperonalpicolid 570.
Dipiperonyliden-tropanon 569.
— tropinon 569.
Dipropyl-methylenbisphenyloxdiazolon 667.
— triazol 7.
Dipyrazolanthron 117.
Dipyrryl-chinoxalin 117.
— isoxazol 650.
Distyrylisoxazol 242.
Disulfonsäuren der Heteroklasse 3 N 97.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 620.
Disulfuryl-indigo 626.
— indoxylketon 630.
Ditetrazolyl 199.
Ditetrazolyldihydrotetrazin 201.

*Di- siehe auch Bis-*

Ditetrazolyl-hexazdien 123.
— tetrazin 201.
— triazen 190.
Dithioharnsäure 157.
Dithiohydurilsäure 164.
Dithionphenylthiodiazolidin 601.
Dithionthiodiazolidin 598, 600.
Dithiotetraphenylhydrazin 227.
Dithioureinopentan 131.
Ditolyl-acetyltriazol 22.
— benzalpseudothiohydantoin 335.
— iminothiontriazolidin vgl. 63.
— pseudothiohydantoin 306.
— thiourazolimid vgl. 63.
— triazol 22.
Diureidomalonsäure, Dilactam 159.
Diureinbernsteinsäure 187.
Diureinopentan 131.
Diuretin 135.
Diureylen-äthan 131.
— bernsteinsäure 187.
— butan 131.
— dibenzyl 148.
— pentan 131.

## E.

Endo-anilodimethylmethoxyphenyloxazolin 582.
— anilodiphenyltriazolin 110.
— iminooxdiazolincarbonsäure 658.
— nitrosiminooxdiazolincarbonsäure 659.
— thiomethyldiphenyltriazolin 649.
— thiotriphenyltriazolin 650.
Endoxy-mercaptodiphenyltriazolin 62.
— methylmercaptodiphenyltriazolin 651.
— triphenyltriazolin 650.
Epiberberin 516—517.
Epiberberinal 516—517.
Epiberberiniumhydroxyd 516 bis 517.
Epiberberinol 516—517.
Epiberberinol-äthyläther 517.
— methyläther 517.
Epiguanin 134.
Epikryptopin C 534.
Epikryptopirubinchlorid 489.
Epoxy- s. Oxido-.
Eugenoxykaffein 168.

## F.

Fluorenylhydrokotarnin 463.
Formoguanamin 65.
Formopyrin 145.
Formyl-acetophenonisoximphenyläther vgl. 276.
— äthylidenacetyloxazin 319.
— benzisoxazol 278.
Fulminursäure 263, 658.
Fumarin 568.
Furazandicarbonsäure 617.
Furfuryliden-acetylpyrrol 285.
— barbitursäure 607.
— bisbutadienylpyrrol 579.
— bismethylindolizin 579.
— diindolizin 579.
— dimethylindylacetylaceton 597.
— hydantoin 603.
— malonylguanidin 607.
— malonylharnstoff 607.
— malonylthioharnstoff 607.
— rhodanin 527.
— thiobarbitursäure 607.
Furoxandialdehyddioxim vgl. 601.
Furoxandicarbonsäurediäthylester 617.
— diamid 617.
— dinitril 617.
Furyl-äthylpyrrylketon 284.
— benzthiazol 450.
— bisbutadienylpyrrylmethan 579.
— dimethylacetylpyrroyläthylen 338
— hydrouracil 602.
— isoxazolon 524.
Furylmethylindolylcarbinoläthyläther 252.
— methyläther 252.
Furylpyrazolon 588.

## G.

Gallaminblau 433.
Gallocyanin 432.
Gallocyanin-amid 433.
— methyläther 433.
— methyläthermethylester 433.
— methylester 433.
Gallorubin 375.
Glykoloyl-anthranilsäure, Anhydrid 323.
— thiocarbanilsäureäthylester 303.
Glykoluril 131.
Glykolurildicarbonsäure 187.
Glykosin 111.
Glyoxaldiurein 131.
Gnoskopin 558, 559.
Gnoskopinhydroxymethylat 558.
Guanazol 57.
Guanin 132.
Guanylmercaptopropylbenzylmalonsäureäthylester, Lactam 392.
— malonsäureäthylester, Lactam 391.
Guanyl-tetrazolinylidentetrazen 123.
— tetrazolyltetrazen 123.

## H.

Hämopyrrolenphthalid 293.
Harnsäure 151.
Harnsäureglykol 172.
Harnsäureglykol-dimethyläther 172.
— methyläther 172.
Heterocyclische Verbindungen mit cyclisch gebundenem Antimon 673.
— mit cyclisch gebundenem Arsen 669, 672.
— mit cyclisch gebundenem Blei 675.
— mit cyclisch gebundenem Jod 676.
— mit cyclisch gebundenem Phosphor 668.
— mit cyclisch gebundenem Quecksilber 675.
— mit cyclisch gebundenem Silicium 674.
— mit cyclisch gebundenem Wismut 674.
— mit cyclisch gebundenem Zinn 674.
Heteroklasse 3 N 3.
— 4 N 108.
— 5 N 192.
— 6 N 195.
— 8 N 199.
— 9 N 200.
— 12 N 201.
— 1 O, 1 N 203.
— 2 O, 1 N 442.
— 3 O, 1 N 552.
— 4 O, 1 N 563.
— 6 O, 1 N 572.
— 1 O, 2 N 573.
— 2 O, 2 N 622.
— 3 O, 2 N 640.
— 4 O, 2 N 641.
— 5 O, 2 N 647.
— 6 O, 2 N 647.
— 1 O, 3 N 649.
— 2 O, 3 N 660.

*Di- siehe auch Bis-*

Heteroklasse 3 O, 3 N 662.
— 6 O, 3 N 662.
— 1 O, 4 N 663.
— 2 O, 4 N 666.
— 4 O, 4 N 667.
Heteroxanthin 133.
Hexaazadekahydronaph⸗ thalin 195.
Hexacyan 91.
Hexamethylentriperoxyd⸗ diamin 647.
Hexaoxoaminododekahydro⸗ dipyrimidyl 189.
Hexaoxododekahydro- dipyrimidyl 162.
— dipyrimidyliden 165.
Hexaoxoverbindungen der Heteroklasse 3 N 79.
— der Heteroklasse 4 N 162.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 636.
Hexylbenzoxazol 216.
Histidinanhydrid 197.
Histidylhistidin, Lactam 197.
Homo-berberin 514.
— berberinaceton 539.
— chelidonin 510, 532.
— piperonylpyrrylketon 525.
Hydantoincarbonsäure⸗ methylamid 176.
Hydrastimid 528.
Hydrastin 555.
Hydrastin, Oxybetain aus — 555.
Hydrastinhydroxymethylat 555.
Hydrastinin 447.
Hydrastinin-cyanid 542.
— pseudocyanid 542.
Hydrastsäureimid 528.
Hydrazine der Heteroklasse 3 N 105.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 438.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 561.
Hydrazino-benzothiodiazin⸗ dioxyd 588.
— dimethylphenyloxazolidon 438.
— gnoskopin 562.
— methylbenzaloxazolidon 438.
— methylthioxanthon, Anhydrid 578.
— oxoacetaminophenyl⸗ dihydrobenzooxazin 439.
— oxoaminophenyldihydro⸗ benzooxazin 439.
— oxomethyldihydrobenzo⸗ oxazin 438.
— oxophenyldihydrobenzo⸗ oxazin 439.
— phenylbenzaloxazolidon 439.
Hydrazinophenyltriazol 46.
Hydrazodicarbon-anil 57.
— imid 56.
Hydrazono-dihydrobenzo⸗ thiodiazindioxyd 588.
— hydrazinomethylglutar⸗ säure, Dilactam 131.
Hydro- s. a. Dihydro-, Tetra⸗ hydro- usw.
Hydro-äthyltetrahydro⸗ berberin 465.
— berberin 474.
— desäthyltetrahydro- berberin 465.
Hydrodesmethyl-äthyltetra⸗ hydroberberin 465.
— isopropyltetrahydro⸗ berberin 466.
— phenyltetrahydroberberin 501.
— tetrahydroberberin 464, 465.
Hydro-desoxynarkotin 557.
— hydrastinin 443.
— hydrastininhydroxy⸗ methylat 443.
— kotarnin 454.
— kotarninhydroxymethylat 454.
— methyläthyltetrahydro⸗ berberin 465.
— methylisopropyltetra⸗ hydroberberin 466.
— methyltetrahydroberberin 465.
— protopin 566.
— protopin, Anhydrobase aus — 564.
Hydroxykaffein 156.
Hydroxylamine der Hetero⸗ klasse 1 O, 1 N 438.
Hydroxylaminophenylmeth⸗ oxyphenylisoxazol 438.
Hydurilsäure 162.
Hyoscin 247, 248.
Hypo-äthyltheobromin 160.
— kaffein 159.
— xanthin 126.

## I.

Imidazyl-benzimidazol vgl. 114.
— methylbutyrolacton 586.
— oxymethylimidazylmethan 121; Benzoylderivat 122.
Imidofurazancarbonsäure 658.
Imino- s. a. Endoimino-.
Imino-äthoxyphenylimino⸗ dithiazolidin 527.
— benzoyloxdiazolin 604.
— dichlorbenzyloxdiazolin 591.
Imino-dihydrobenzotriazin 44.
— dihydrobenzotriazinoxyd 44.
— dihydropurin 126.
— diindolyl 24.
— diindyl 24.
— indigo 72.
Iminomethoxyphenylimino- dithiazolidin 527.
— phenylisoxazolidin 322.
— phenyltriazolidin 58.
Iminonitrosiminothiodiazoli⸗ din 598.
Iminophenyl-dihydrodiaza⸗ benzoindolizin 54.
— iminodithiazolidin 527.
— iminophenylisoxazolidin 322.
— triazolincarbonsäureäthyl⸗ ester 94.
— triazolincarbonsäure⸗ methylester 93.
Iminotetrahydrobenzotriazin 42.
Iminothion-diphenyltriazoli⸗ din vgl. 62.
— ditolyltriazolidin vgl. 63.
— methyltetrahydrotriazin 66.
— thiodiazolidin 600.
Iminotolylimino-dithiazolidin 527.
— phenyltriazolidin 58.
Indenylhydrokotarnin 462.
Indol-aminothiazolindigo 608.
— benzothiazinindigo 605.
— benzylimidazolindigo 72.
— iminothiazolinindigo 608.
— mercaptothiazolindigo 607, 608.
— methylphenylpyrazol⸗ indigo 71.
— methylpyrazolindigo 71.
— oxothiazolinindigo 608.
— oxythiazolindigo 608.
— phenylisoxazolindigo 606.
— phenylmethylpyrazol⸗ indigo 71.
— phenylthionthiazolinindigo 608.
— thionthiazolinindigo 607, 608.
— thiotolen 222.
— thiotolencarbonsäure 380.
Indolylbischlormethylindolyl- carbinol 33.
— methan 25.
Inosinsäure vgl. 126.
Isatogensäure, Derivate vgl. 388.
Isoallokryptopinsalze 487, 488.
Isoamyl-anisalrhodanin 366.
— benzalrhodanin 336.
— desoxyberberin 496.

Isoamyl-dihydroberberin 496.
— dihydrodesoxyberberin 483.
— dimethylaminobenzalrhodanin 428.
— nitrobenzalrhodanin 336.
— oxothionsalicylalthiazolidin 365.
— oxybenzalrhodanin 365.
— oxydesoxyberberin 514.
— oxydihydroberberin 535.
— phenyldioxotriazolidin 59.
— phenylurazol 59.
— piperonylidenrhodanin 553.
— rhodanin 309.
— salicylalrhodanin 365.
— tetrahydroberberin 483.
— thiomorpholin 205.
Isoanhydro-kryptopin 490.
— kryptopinhydroxymethylat 491.
— methylberberin 489.
Isoapokaffein 655.
Isoberberal 525.
Isobihydro-hydrastinin 641, 642.
— hydrastininhydroxymethylat 642.
— kotarnin 643.
— kotarninhydroxymethylat 644.
Isobisanthranil 627.
Isobutyl-anisalrhodanin 365.
— benzalrhodanin 336.
— benzoxazol 216.
— desoxyberberin 495.
— dihydroberberin 495.
— dihydrodesoxyberberin 482.
— dimethylaminobenzalrhodanin 428.
— hydrohydrastinin 446.
— hydrokotarnin 455.
— oxothionsalicylalthiazolidin 365.
— oxybenzalrhodanin 365.
— phenyldioxotriazolidin 59.
— phenylisoxazol 219.
— phenylurazol 59.
— piperonylidenrhodanin 553.
— rhodanin 309.
— salicylalrhodanin 365.
— tetrahydroberberin 482.
Iso-chinicin 582.
— chinidin 582 Anm., 583.
— chinotoxin 582.
— cinchonin 576.
— conchinin 583.
— cusparin 526.
— cyanursäure 73, 314.
Isocyanursäure-bisbenzalhydrazid 75.
— dihydrazid 75.
Isocyanursäure-diimid 74.
— dimethylester 76.
— imid 73.
— naphthylester 77.
— phenylester 76.
— tolylester 76.
— tribenzylester 76.
— trimethylester 76.
— triphenylester 76.
— trisazidomethylester vgl. 77.
Isodesmethyläthyldihydroberberin 481.
Isodihydro-allokryptopinchlorid 474.
— corycavinsalze 565.
— kryptopinsalze 476.
— protopinchlorid 564.
Iso-fulminursäure 619.
— harnsäure (Bezeichnung) 157.
— hydantoin 301.
— hydrodesmethylbenzyltetrahydroberberin 502.
— kryptopinsalze 488.
— melamin 74.
— methylbenzthiazol 625.
— naphthoxazon s. Pseudoisonaphthoxazon.
— narkotin 560.
Isonitroso- s. a. Oximino-.
Isonitroso-bromphenylisoxazolon 331.
— phenylfurylpyrazolon 602.
— phenylisoxazolon 326.
— sulfazon 320.
— thiohydantoin 349.
— triazolon 63.
Isooxy-berberin 536.
— berberindibromid 537.
— epiberberin 518.
— tetrazol 109.
Isophenylberberinchlorid 507.
Isophthalal-bisphenylisoxazolon 632.
— bisphenylrhodanin 634.
— dirhodanin 634.
Isopropenyl-aminomethylisoxazolylbuttersäure, Lactam 590.
— iminomethylisoxazolinylbuttersäure, Lactam 590.
Isopropyl-desoxyberberin 494.
— dihydroberberin 494.
— dihydrodesoxyberberin 480.
— hydrohydrastinin 446.
Isopropylidenhydrazinognoskopin 562.
Isopropylphenyl-dioxotriazolidin 59.
— pentamethylenarsoniumhydroxyd 671.
— tetramethylenarsoniumhydroxyd 669.
Isopropyl-phenyltetramethylenphosphoniumhydroxyd 668.
— phenylurazol 59.
— tetrahydroberberin 480.
Isoprotopinsalze 565.
Isoprune 433.
Isosafroldioximsuperoxyd 640.
Isothiohydantoin 303 Anm.
Isoxazolondicarbonsäurediäthylester 385.

## J.

Jod-azimethylphenylpyrazolin 8.
— azimethyltolylpyrazolin 8.
— bismethylmercaptodiphenyltriazolin 83.
— gnoskopin 559.
— gnoskopinhydroxymethylat 559.
— methylenblau 413.
— methylphenylazipyrazolin 8.
— methyltolylazipyrazolin 8.
— methyltriazaindolizin 112.
— oxymethylpyrazolylbenzoesäure, Lacton 593.
— sulfazon 274.
— thiophenmorpholondioxyd 274.

## K.

Kaffein 136.
Kaffeinhydroxymethylat 138.
Kaffolid 654.
Keto- s. a. Oxo-.
Keto-anhydrokryptopin 536.
— dihydronaphthsultamphenazin 653.
— isoepikryptopirubin 536.
Kotarnin 455.
Kotarninaminoformylimid 456 Anm.
Kotarnsäuremethylimid 532.
Kotarnylidenhydrokotarnin 567.
Kresoxy- s. Tolyloxy-.
Kryptopin 533.
Kryptopinhydroxymethylat 533.
Kryptopyrrolenphthalid 293.
Kyaphenin 24.

## L.

Laurelin 461.
LAUTHsches Violett 412.
— Weiß 412.

Leuko-meldolablausulfonsäure 436.
— methylenblau 413.
— methylenblausulfonsäure 435.
— thionin 412.
Lutidintricarbonsäure-anhydrid 392.

## M.

Macleyin 568.
Malonyl-dianthranil 632.
— dianthranilsäure, Dianhydrid 632.
Mekonsäure-thioureid, cyclisches 609.
— ureid, cyclisches 608.
Mekonyl-harnstoff 608.
— thioharnstoff 609.
Melamazin 200.
Melamin 74.
Melanurensäure 73.
Meldolablau 409.
Mellitsäuretriimid 79.
Menthylidenhydrazino-gnoskopin 562.
Mercapto-acetylthiocarbanil-säureäthylester 310.
— äthylphthalamidsäure, Anhydrid 323.
— allylaminothiodiazol 600.
— aminoanthrachinonoxim, Anhydrid 426.
— aminoanthrachinonoxim-sulfonsäure, Anhydrid 437.
— aminomethyltriazin 66.
— aminothiodiazol 600.
— anilinothiodiazol 600.
— anthrachinonoxim, Anhydrid 297.
— anthrachinonoximcarbon-säure, Anhydrid 390.
— benzaminophenyltriazol 61.
— benzaminopikrylbenzoyl-aminotoluol 407 Anm.
— benzolazophenyltriazol 106.
— benzotriazin 44.
— benzotriazinoxyd 45.
— benzoxazolcarbonsäure-methylester 387.
— benzoylenbenzisothiazol 358.
— benzthiazol 271.
— bornylenotriazin 43.
— diaminotriazin 77.
— dimethylaminoanthra-chinonoxim, Anhydrid 426.
— diphenyltriazolon 62.
— hypoxanthin 141.
Mercapto-hypoxanthinessig-säure 166.
— iminodiphenyltriazolin vgl. 83.
— kollidindicarbonsäure, Lacton 387; Äthylester des Lactons 388.
— methenylaminocuprein 658.
Mercaptomethyl-amino-anthrachinonoxim, Anhydrid 426.
— aminothiodiazol 600.
— anthrachinonoxim, Anhydrid 297.
— formylaminotoluol 215.
— mercaptoanthrachinon-oxim, Anhydrid 358.
— mercaptothiodiazol 611.
— thiazolin 260, 262.
— triazaindolizin 128.
Mercaptooxopiperidino-äthyl-oxazolidin 303.
— phenyloxazolidin 303.
Mercaptophenyl-hydrazino-phenyltriazol 62.
— tetrazol 124.
— thiazolin 276.
— thiodiazolthion 601.
— triazolon 61.
Mercapto-piperidinoäthyl-oxazolidon 303.
— piperidinophenyl-oxazolidon 303.
— propionylthiocarbanil-säureäthylester 312.
— propylphthalamidsäure, Anhydrid 323, 324.
— rhodananthrachinonoxim, Anhydrid 358.
— thiazolin 260.
— tolylmercaptoanthra-chinonoxim, Anhydrid 358.
— tolyltetrazol 124.
Mercuri-ditheobromin 191.
— ditheophyllin 191.
Meta-fulminursäure 314.
— opiansäureoxim, Anhydrid 363.
Methenylbis-bromphenyl-phenylpyrazolon 149.
— methylphenylpyrazolon 145.
— methyltolylpyrazolon 145.
— phenylbromphenylpyr-azolon 149.
— phenylmethylpyrazolon 145.
— phenyltolylpyrazolon 150.
— tolylmethylpyrazolon 145.
— tolylphenylpyrazolon 150.
Methoxalyl-anthranil 388.
— anthranilsäure, Anhydrid 388.
Methoxy-acetoxymethylen-dioxyoxodidehydroberbin 537.
— äthoxymethylendioxy-acetonyldidehydroberbin 539.
— äthoxymethylendioxy-berbin 474.
— äthoxyphenylisozimt-aldoxim vgl. 256.
— äthyltheobromin 168.
— aminoacetaminobenz-thiazol 431.
— aminohomopiperonyl-chinolin 548.
— anhydrokryptopin 512.
Methoxybenzal- s. Anisal-.
Methoxy-benzothiazindioxyd 249.
— benzothiodiazol 581.
— benzoyloxymethylen-dioxyaporphin 467, 468.
— berberiniumhydroxyd 522.
— desoxyberberin 514.
— desoxyepiberberin 517.
— dicyantriazin 91.
— dimethyläthylxanthin 168.
— dimethylaminophenoxazon 423.
Methoxydimethylaminophen-oxazon-carbonsäure 433.
— carbonsäuremethylester 433.
Methoxy-dimethylhyduril-säure 180.
— dimethylisoharnsäure 170, 171.
— diphenyltriazolon 80.
— homopiperonylchinolin 461.
— hydurilsäure 179.
— iminoacetaminobenz-thiazolin 431.
— methylaminoäthyl-piperonal 455.
— methylbenzthiazol 249.
Methoxymethylendioxy-aporphin 461.
— benzyldihydroisochinolin 460.
— carbäthoxyäthoxytetra-dehydroberbiniumhydr-oxyd 515.
— carbäthoxymethoxytetra-dehydroberbiniumhydr-oxyd 515.
— carboxyäthoxytetra-dehydroberbiniumhydr-oxyd 515.
— carboxymethoxytetra-dehydroberbiniumhydr-oxyd 515.
— dihydroisochinolin 455.
— dimethylaminovinyl-benzylhydrokotarnin 572.

Methoxymethylendioxy-methyl-aminophthalidyl-tetrahydroisochinolin 560.
— benzaltetrahydroisochinolin 460.
— benzyltetrahydroisochinolin 458, 460.
— bisdimethoxyphthalidyl-tetrahydroisochinolin 570.
— bromdimethoxyphthalidyl-tetrahydroisochinolin 558.
— chlordimethoxyphthalidyl-tetrahydroisochinolin 558.
— dihydroisochinolinium-hydroxyd 455, 457.
— dimethoxyaminophthalidyltetrahydroisochinolin 561.
— dimethoxyhydrazinophthalidyltetrahydroisochinolin 562.
— dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 556, 560.
— dimethoxyvinylphenyl-dihydroisochinolin 512.
— dioxohydrindyltetrahydroisochinolin 539.
— dioxoindolinyltetrahydroisochinolin 548.
— fluorenyltetrahydroisochinolin 463.
— hydrazinophthalidyltetrahydroisochinolin 561.
— indenyltetrahydroisochinolin 462.
— isobutyltetrahydroisochinolin 455.
— isochinoliniumhydroxyd 458.
— joddimethoxyphthalidyl-tetrahydroisochinolin 559.
— jodphthalidyltetrahydroisochinolin 555.
Methoxymethylendioxy-methylmethoxymethylen-dioxy-dimethylamino-äthylbenzaltetrahydroisochinolin 571.
— dimethylaminovinyl-benzyltetrahydroisochinolin 572.
— methylindolyltetrahydroisochinolin 642.
— vinylbenzaltetrahydroisochinolin 567.
Methoxymethylendioxy-methylmethylindolyl-tetrahydroisochinolin 629.
Methoxymethylendioxy-methylnitro-äthyltetrahydroisochinolin 455.
— carboxybenzyltetrahydroisochinolin 544.
— dimethoxybenzyltetrahydroisochinolin 509.
Methoxymethylendioxy-methylnitro-dimethoxy-methylphthalidyltetrahydroisochinolin 560.
— dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 559.
— methylendioxybenzal-tetrahydroisochinolin 567.
— methyltetrahydroisochinolin 454.
— oxymethylendioxybenzyl-nitropiperonoyltetrahydroisochinolin 572.
— phthalidyltetrahydroisochinolin 555.
Methoxymethylendioxy-methyl-oxohydrindyl-tetrahydroisochinolin 532.
— oxydimethoxycarboxy-benzyltetrahydroisochinolin 547.
— oxydimethoxyoxymethyl-benzyltetrahydroisochinolin 522.
— phenacyltetrahydroisochinolin 531.
— phenyldihydroisochinolin 460.
— phenyltetrahydroisochinolin 458.
— phthalidyltetrahydroisochinolin 554.
— tetrahydroisochinolin 454.
Methoxymethylendioxy-methyltetrahydroiso-chinolylphenylessigsäure-äthylester 543.
— äthylesterhydroxy-methylat 544.
— nitril 544.
— nitrilhydroxymethylat 544.
Methoxymethylendioxy-phenylchinolincarbonsäure 545.
— phenylcinchoninsäure 545.
— phthalsäuremethylimid 532.
Methoxy-methylsulfonphenyl-triazol 34.
— naphthofurazan 582.
— nitrohomopiperonyl-chinolin 462.
— phenazthioniumhydroxyd 252.
— phenoxazon 257.
— phenoxykaffein 168.
— phenthiazin 252.
— phenthiazinoxyd 252.
Methoxyphenyl-anisal-isoxazolon 367, 368.
— benzalisoxazolon 359.
— benzalrhodanin 336.
— benzoxazol 253.
— benzthiazol 253.
Methoxyphenyl-bisimino-methylphenylpyrazolinyl-methan 170.
— bisphenyliminomethyl-pyrazolinylmethan 170.
— cinnamalisoxazolon 361.
— dimethylaminobenzal-isoxazolon 431.
— dimethylaminobenzal-rhodanin 428.
— dioxothiazolidin 308.
— dioxybenzalisoxazolon 373, 374.
— diphenyltriazolin 14.
— furazancarbonsäure 618.
— furfurylidenisoxazolon 531.
— hydrohydrastinin 458.
— iminophenylthiodiazolin 609.
— isoxazol 250.
— isoxazolon 354, 355.
— isozimtaldoxim vgl. 249.
— methylpyridinochinazolon 51.
— naphthotriazol 18.
— nitrobenzalrhodanin 336.
— oxdiazol 582.
— oxdiazolcarbonsäure 618.
— oxybenzalisoxazolon 367, 368.
— oxybenzalrhodanin 366.
— oxymethoxybenzal-isoxazolon 372, 374; s. a. 373.
— phenyltriazoloisoxazol 663.
— pseudothiohydantoin 308.
— rhodanin 311.
— salicylalisoxazolon 368.
— styryloxazol 255.
— thiuret 527.
— vanillalisoxazolon 373, 374.
— vanillalrhodanin 372.
— zimtisoaldoxim vgl. 249.
Methoxy-styrylisoxazol-carbonsäureäthylester 384.
— tetramethylhydurilsäure 180.
— triazindicarbonsäure-dinitril 91.
— trimethylisoharnsäure 171.
— vinylpiperonylidenhydrokotarnin 567.
Methyl-acetaminophenthiazin 404.
— acetaminophenthiazinoxyd 404.
— acetonyldesoxyberberin 540.
— acetylanthranilcarbonsäure 389.
— acetylazimidoloxim vgl. 41.
— acetylbenztriazol 12.
— acetylnoroxyberberin 537.

Methyl-acetyloxdiazol vgl. 585.
— acetyltriazol 40.
— äthoxymethylendioxy-dimethoxyvinylphenyl-dihydroisochinolin 512.
— äthoxyphenylimino-methylisoxazolon 317.
Methyläthyl-berberinalhydrat 520.
— berberinalhydratpseudo-cyanid 547.
— desoxyberberin 494.
— dihydroberberin 494.
— dihydrodesoxyberberin 481.
— dihydrooxazin 207.
Methyläthyliden-desoxyberberin 499.
— dihydroberberin 499.
Methyläthyl-imidopyrazoiso-cumarazon 49.
— kaffolid 656.
— ketonpyrrol 117.
— methyldihydroberberin 494.
— osotriazolcarbonsäure 87.
— phenyldioxotriazolidin 58.
— phenylurazol 58.
— pyrazobenzotriazin 115.
— pyridinochinazolon 51.
— rhodaninessigsäure 391.
— tetrahydroberberin 478, 481.
— triazabenzoindolizin 115.
— triazol 5.
— triazolcarbonsäure 87.
Methyl-alloxanhydrat 172 Anm.
— alloxantin 182.
— allylphenyldioxotriazolidin 60.
— allylphenylurazol 60.
Methylamino-äthylpiperonal 447.
— anilinoäthylsaccharin 268.
— anthrathiazol 426.
— diphenylsulfonsäure, Sultam 223.
— mercaptothiodiazol 600.
— phenazthioniumhydroxyd 403.
— phenthiazin 403.
— phenylbenzthiazol 407.
— tetramethylhydurilsäure 189.
— thiodiazolthion 600.
— triphenylmethansulfon-säure, Sultam 242.
Methyl-anhydrokryptopin-jodmethylat 491.
— anilidopyrazoisocumar-azon 50.
— anilinoäthylsaccharin 268.
Methylanilino-äthylsaccharin-hydroxymethylat 268.
— anilinomethylenthiazolon 427.
— methylenisoxazolon 316.
— phenazthioniumhydroxyd 403.
— phenthiazim 415.
— phenyliminomethylthi-azolon 427.
— phenylphenthiazim 415.
— thiazolon 423.
Methyl-anisalisoxazolon 356.
— anisidinomethylenisox-azolon 317.
— anthrachinonothiazol 341, 342.
— anthranil 214.
— anthrathiazol 297.
— antipyrylchinolincarbon-säure 95.
— aposcopolaminiumhydr-oxyd 248.
— benzalisoxazolon 285.
— benzaloxazolon 285.
— benzenyluramil 653.
— benzfurazan 574.
— benzfurazanoxyd 623.
— benzfuroxan 623.
— benzhydryltriazolon 40.
— benzimidazoloxyd vgl. 574.
— benzisoxazol 214.
— benzisoxazolon 269, 275.
— benzisoxazolylessigsäure 378.
— benzooxazin 215.
— benzooxdiazol 574.
— benzooxdiazoloxyd 623.
Methylbenzophenon-isoxim vgl. 232.
— sulfonacridon 346.
Methylbenzo-phenthiazin 242.
— pyridinocumarin 300.
— saccharin 287.
— sulfazol 214.
Methyl-benzoxazol 214.
— benzoxazolcarbonsäure-methylester 378.
— benzoxazoloncarbonsäure-methylester 387.
— benzoylbenzenyluramil 654.
— benzoylbenztriazol 12.
— benzoyldioxophenyltetra-hydropyrimidinooxazol 654.
— benzoylenbenzisothiazol 297.
— benzoyloxdiazol vgl. 591.
— benzthiazol 214.
— benzthiazoldioxyd 214.
— benzthiazolhydroxymethy-lat 214.
— benzthiazolindioxyd 211.
Methyl-benzthiazoliumhydr-oxyd 213.
— benzthiazolon 271.
Methylbenzthiazolon-benzal-hydrazon 271.
— hydrazon 271.
— nitrosimid 271.
Methylbenzthiazol-sulfon-säure 396, 397.
— sulfonsäurehydroxymethy-lat, Anhydroform 396.
— thion 272.
— thionsulfonsäure 397.
Methyl-benztriazol 9, 10, 12.
— benztriazolarsonsäure 107.
Methylbenzyl-berberinal-hydrat 508.
— desoxyberberin 508.
— dihydroberberin 508.
— dihydrodesoxyberberin 506.
— methyltetrahydroberberin 505.
— norhydrastinin 452.
— pyrazobenzotriazin 117.
— tetrahydroberberin 503, 506.
— triazabenzoindolizin 117.
— triazol 6.
— triazolcarbonsäure 87.
— triazolon 39.
Methyl-berberin 517.
— berberinpseudocyanid 545.
— bihydrokotarnin 572.
— bisacetaminophenthiazin 416.
— bisacetaminophenthiazin-oxyd 416.
— biscarboxybenzoylphen-thiazin 394.
— bisfurfurylidenacetyl-indolizin 529.
Methylbismethylendioxy-ber-biniumhydroxyd 564.
— didehydroberbinium-hydroxyd 565.
— didehydrodesdihydrober-bin 564.
— naphthoisochinolinium-hydroxyd 566.
— oxodesdihydroberbin 568.
Methyl-bromanilinomethylen-isoxazolon 316.
— brommethoxymethylendi-oxydihydroisochino-liniumhydroxyd 457.
— bromoxidonortropan 208.
— bromphenyliminomethyl-isoxazolon 316.
— butylisoxazol 209.
— butylphenyldioxotriazoli-din 59.
— butylphenylurazol 59.

Methyl-carbäthoxymethylthiomorpholiniumhydroxyd 205.
— carbomethoxyoxystyrylisoxazol 251.
— carboxybenzaminophenylbenzthiazol 407.
— carboxybenzoylphthalylphenthiazin 393.
— chelalbin 498.
— chlordinitrophenthiazinoxyd 230.
— chlorisoharnsäure 157.
— chloroxidonortropan 208.
— chlorphenthiazin 227.
— chlorxanthin 140.
— cinchomeronsäureanhydrid 322.
— cinnamalisoxazolon 289.
Methylcumaranon-acetyldimethylaminobenzthiazolinspiran 549.
— dimethylaminoacetylbenzthiazolinspiran 549.
— dimethylaminobenzthiazolinspiran 549.
Methyl-cumarinolin 241.
— cumarinopyridin 290.
— cumaronochinolin 241.
— cyandihydroberberin 545.
— cyantetrazol 184.
— cyantriazol 87.
— desoxyberberin 492.
— desoxyxanthin 125.
— diäthoxydihydroharnsäure 174.
— diaminophenthiazin 412.
— dichloroxidotrichlormethylpyrrolidon 265.
— dichloroxodihydropurin 127.
— dichloroxypurin 127.
Methyldihydro-berberin 492.
— berberiniumhydroxyd 487.
— chelerythrin 498.
— desoxyberberin 477.
— thiazin 206.
Methyldimethoxyäthylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 465.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 478.
Methyldimethoxy-dihydroharnsäure 173.
— isoamylmethylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinolin 483.
Methyldimethoxyisopropylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 466.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 479.
Methyldimethoxymethylendioxy-äthyldihydronaphthoisochinolin 499.
— äthylphenylbenzyltetrahydroisochinolin 501.
— äthylphenyltetrahydroisochinolin 464.
— benzyldesdihydroberbin 502.
— berbiniumhydroxyd 473, 474, 476.
— desdihydroberbin 465.
— diacetylmethyldihydronaphthoisochinolin 541.
— didehydroberbiniumhydroxyd 487, 488.
— didehydrodesdihydroberbin 470, 471.
— dihydronaphthoisochinolin 498.
— dihydronaphthoisochinolincarbonsäurenitril 545.
— dioxodihydroindenoisochinolin 541.
— isopropyldidehydrodesdihydroberbin 480.
— methylbenzaltetrahydroisochinolin 468.
— methylbenzyltetrahydroisochinolin 464.
— naphthoisochinoliniumhydroxyd 500.
— nitrocyanbenzyldihydronaphthoisochinolin 546.
— oxodesdihydroberbin 532, 533.
— propyldihydronaphthoisochinolin 499.
Methyldimethoxymethylendioxyvinyl-phenylbenzyltetrahydroisochinolin 504.
— phenyldihydroisochinolin 486.
— tetrahydroisochinolin 469.
Methyldimethoxyphenylmethylendioxy-äthylphenyltetrahydroisochinolin 501.
— vinylphenyltetrahydroisochinolin 502.
Methyl-dimethoxysaccharin 363.
— dimethylanilinomethylenisoxazolon 317.
— dimethylphenyliminomethylisoxazolon 317.
— dinitrophenthiazinoxyd 230.
Methyldioxo-benzylphenäthylmorpholin 340.
— benzyltetrahydrotriazin 69.
— oxydiphenyläthyltetrahydrotriazin 85.
Methyldioxo-phenyltetrahydropyrimidinooxazol 653.
— phenyltetrahydrotriazin 68.
— tetrahydropurin 141; s. a. Methylxanthin.
Methyldioxy-dihydroharnsäure 172, 173.
— dimethoxyoxomethylendioxyvinylphenyltetrahydroisochinolin 541.
— phenoxazimcarbonsäuremethylbetain 432.
— purin 141.
Methyldiphenyl-aminsulfoxyd 227.
— benzisothiazolindioxyd 242.
— dihydropyrazolofurazan 663.
— dioxotriazolidin 60.
— isoxazol 238.
— naphthylisoxazolodihydrooxazin 626.
— oxazol 239.
— oxothiontriazolidin 63.
— pyrazolotriazol 192.
— thionin 415.
— thiourazol 63.
— urazol 60.
Methyldiphthalylphenthiazin 352.
Methylen-aminotrioxytetraoxododekahydrodipyrimidyl 190.
— benzthiazolin 215.
— bisaminochinazolon 149.
— bisdimethylpyrrolcarbonsäureanhydrid vgl. 604.
— bishydrazinooxodihydrobenzooxazin 638.
— bishydrokotarnin 644.
— bishydrokotarninbishydroxymethylat 644.
— bismethoxymethylaminoäthylpiperonal 645.
Methylenbismethoxymethylendioxymethyl-dihydroisochinoliniumhydroxyd 645.
— dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 648.
— tetrahydroisochinolin 644.
Methylenbismethylcytisin 148.
Methylenbismethylmethoxymethylendioxy-dihydroisochinoliniumhydroxyd 645.
— dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 648.
— tetrahydroisochinolin 644.
Methylenbismethyloxymethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 645.

Methylenbis-methyluracil 161.
— oxobenzooxazin 632.
— oxohydrazinodihydrobenzooxazin 638.
— oxymethoxymethylendioxymethyltetrahydroisochinolin 645.
Methylen-blau 413.
— diantipyrin 143.
— dihomoantipyrin 143.
— dikotarnin 645.
— dinarkotin 648.
Methylendioxyäthyl-dihydroisochinoliniumhydroxyd 448.
— phenyltetrahydroisochinolin 451.
— tetrahydroisochinolin 444.
Methylendioxybenzal- s. Piperonyliden-.
Methylendioxybenzoylenchinoxalin 630.
— methylendioxyphthalylimidazol 646.
Methylendioxybenzyl- s. a. Piperonyl-.
Methylendioxy-benzyldihydroisochinolin 452.
— benzyldihydroisochinoliniumhydroxyd 448.
— benzyltetrahydroisochinolin 444.
— chinaldin 450.
— chinazolin 624.
— cinnamoylpyrrol 526.
— dibenzophenazin 628.
— dihydrochinazolin 624.
— dihydroisochinolin 447.
Methylendioxydimethoxybenzyldihydroisochinolin 466.
— benzyltetrahydroisochinolin 463.
— formylbenzaltetrahydroisochinolin 513, 516.
Methylendioxydimethoxyvinylphenyl-isocarbostyril 518.
— isochinolinhydroxymethylat 498.
— isochinolon 518.
Methylendioxy-dimethylchinolin 450.
— dimethyldimethoxymethylbenzylisoindolin 463.
— dimethyltetrahydroisochinolin 445.
— dimethyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 443.
— dioxoisoindolin 528.
— hydroisocarbostyril 525.
— indenochinoxalin 627.
Methylendioxymethyl-äthyldimethoxyvinylphenyldihydroisochinoliniumhydroxyd 492.
— äthyltetrahydroisochinolin 445.
— aminoäthylanisaldehyd 457.
— benzimidazol 624.
— benzyldihydroisochinolin 452.
— benzyltetrahydroisochinolin 451.
— butyltetrahydroisochinolin 446.
— chinolin 450.
— diäthyldimethoxyvinylphenyldihydroisochinoliniumhydroxyd 493.
— dihydroisochinolin 449.
Methylendioxymethyldihydroisochinolin-dimethoxyhydroxybenzylat 449.
— hydroxyäthylat 450.
— hydroxybenzylat 449.
— hydroxymethylat 449.
Methylendioxymethyldihydroisochinoliniumhydroxyd 447.
Methylendioxymethyldimethoxy-benzoylenisochinolon 541.
— benzylbenzyltetrahydroisochinolin 501.
— carboxyphenylisochinolon 548.
— methylbenzyltetrahydroisochinolin 463.
— methylpropionylbenzaltetrahydroisochinolin 535.
— methylstyrylbenzyltetrahydroisochinolin 505.
— oxyäthylphenyltetrahydroisochinolin 509.
— phthalidyltetrahydroisochinolin 555.
— styrylbenzyltetrahydroisochinolin 503.
— vinylbenzalphthalimidin 536.
Methylendioxymethyldimethoxyvinylphenyl-dihydroisochinolin 485.
— isocarbostyril 536.
— isochinolon 536.
— tetrahydroisochinolin 468, 469.
Methylendioxymethyldinitrobenzyltetrahydroisochinolin 451.
Methylendioxymethylendioxy-methylaminonaphthylbenzaldehyd 566.
— phenyltetrahydroisochinolin 563.
Methylendioxymethyl-indol 448.
— isobutyltetrahydroisochinolin 446.
— isopropyltetrahydroisochinolin 446.
— methoxyphenyltetrahydroisochinolin 458.
— methylcyanaminoäthylpiperonyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 444.
— methylendioxydimethylaminoäthylbenzaltetrahydroisochinolin 571.
— methylendioxyvinylphenyldihydroisochinolin 565.
— naphthyltetrahydroisochinolin 453.
— nitromethyltetrahydroisochinolin 445.
— phenyltetrahydroisochinolin 451.
— propyltetrahydroisochinolin 445.
Methylendioxymethyltetrahydro-chinolin 444.
— isochinolin 443, 445.
— isochinolincarbonsäurenitril 542.
Methylendioxynitrobenzoyltetrahydroisochinolin 444.
Methylendioxyoxo-dimethoxyphthalidyltetrahydroisochinolin 525.
— indenochinoxalin 630.
— methyldimethoxyacetylphenyltetrahydroisochinolin 540.
— methylendioxyphthalylindenoimidazol 646.
— methyltetrahydroisochinolin 525.
— tetrahydroisochinolin 525.
Methylendioxyoxycarboxyphenyl-chinolincarbonsäure 547.
— cinchoninsäure 547.
Methylendioxyoxydimethoxymethyl-butyrylbenzyltetrahydroisochinolin 520.
— isobutyrylbenzyltetrahydroisochinolin 521.
— propionylbenzyltetrahydroisochinolin 520.
Methylendioxy-phenäthylpyrrylketon 525.
— phenanthrenochinoxalin 628.
— phenanthrophenazin 628.
— phenylchinolin 453.

Methylendioxyphenyl-chinolincarbonsäure 542; Derivate 542, 543.
— cinchoninsäure 542; Derivate 542, 543.
— dihydroisochinolin 452.
— diindolizylmethan 628.
— indenopyrazolcarbonsäure 637.
— norhydrohydrastinin 563.
— oxazolidon 552.
— tetrahydroisochinolin 451.
— zimtaldehydisoxim vgl. 552.
Methylendioxy-phthalsäureimid 528.
— piperonyldihydroisochinolin 563.
— styrylchinazolon 630.
— styrylchinolin 453.
— styrylhydrouracil 632.
— styrylpyrrylketon 526.
— styryltetrahydroisochinolin 452.
— tetrahydrochinaldin 444.
— tetrahydrochinazolin 624.
— tetrahydroisochinolin 442.
— trimethyldimethoxyvinylphenyldihydroisochinoliniumhydroxyd 491.
Methylen-grün 416.
— nitrobenzylamin, trimeres 3.
— violett 421.
Methyl-formylaminomercaptotoluol 215.
— formylisoxazolon, Derivate 316, 317.
— furfurylidenthiobarbitursäure 607.
— guanin 133, 134.
— harnsäure 154.
— harnsäureglykol 172, 173.
Methylharnsäureglykol-äthyläther 173.
— diäthyläther 174.
— dimethyläther 173.
— methyläther 173.
Methyl-hexylketonpyrrol 118.
— homopiperonylchinolon 526.
— hydrastinin 449.
— hydrazidopyrazoisocumarazon 50.
— hydrohydrastinin 445.
— hyosciniumhydroxyd 248; Anhydrid des Schwefelsäureesters 248.
— imidazolotriazolobenzol 192.
— imidopyrazoisocumarazon 49.
— iminothionthiodiazolidin 600.
— indolylhydrokotarnin 629.
Methylindoxazenessigsäure 378.
Methylisoamyl-desoxyberberin 497.
— dihydroberberin 497.
— dihydrodesoxyberberin 484.
— phenyldioxotriazolidin 60.
— phenylurazol 60.
— tetrahydroberberin 483, 484.
Methylisobihydro-hydrastinin 571.
— kotarnin 571.
Methylisobutyl-desoxyberberin 497.
— dihydroberberin 497.
— dihydrodesoxyberberin 484.
— methyldihydroberberin 496.
— tetrahydroberberin 484.
Methylisopropyl-berberinalhydrat 521.
— desoxyberberin 495.
— dihydroberberin 495.
— dihydrodesoxyberberin 482.
Methylisopropylphenoxy- s. Carvacroxy-, Thymoxy-.
Methylisopropyltetrahydroberberin 479, 480, 482.
Methylisotetrahydro-anhydroberberin B 469.
— berberin 469.
— berberin A 470.
— berberin B 469.
Methyl-isoxazol 208.
— isoxazolcarbonsäure 375.
Methylisoxazolcarbonsäure-anilid 376.
— propionsäure 383.
— toluidid 376.
Methylisoxazolon 264.
Methylisoxazolon-aldehyd, Derivate 316, 317.
— propionsäurehydroxylamid 386.
Methyl-jodanilinomethylenisoxazolon 316.
— jodmethylanilinomethylenisoxazolon 317.
— jodmethylphenyliminomethylisoxazolon 317.
— jodphenyliminomethylisoxazolon 316.
— kaffolid 654.
— leukothionin 412.
Methylmercapto-äthylphthalamidsäure, Anhydrid 323.
— aminothiodiazol 609.
— anilinothiodiazol 610.
— anthrachinothiazol 358.
— benzotriazin 31.
— benzotriazinoxyd 31.
Methylmercapto-dioxomethyltetrahydropurin 169.
— dioxotetrahydropurin 169.
— diphenyltriazolon 81.
— endothiodiphenyltriazolin 652.
— iminothiodiazolin 609.
— nitrobenzylmercaptothiodiazol 583.
— oxodihydropurin 166.
— oxoiminotetrahydropurin 169.
— oxothiontetrahydropurin 169.
— phenyliminothiodiazolin 610.
— phenylthiazolin 249.
— phenylthiodiazolthion 611.
— propylphthalamidsäure, Anhydrid 324.
— thiodiazolazonaphthol 611.
— thiodiazolthion 611.
Methylmethoxyäthoxyphenyl-furazan 584.
— furazanoxyd 584.
— furoxan 584.
Methylmethoxymethylendioxy- s. Methoxymethylendioxymethyl-.
Methylmethoxyphenyl-iminomethylisoxazolon 317.
— isoxazolcarbonsäure 384.
— pyridinochinazolon 51.
Methylmethyl-cyanaminoäthylpiperonylmethylendioxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd 444.
— dihydroberberin 491.
Methylmethylenbenzthiazolin vgl. 216.
Methylmethylendioxy- s. a. Methylendioxymethyl-.
Methylmethylendioxyoxo-dimethoxyacetylphenyltetrahydroisochinolin 540.
— tetrahydroisochinolin 525.
Methylmethylendioxyphenyl-chinolincarbonsäure 543.
— cinchoninsäure 543.
— furazanoxyd 640.
— furoxan 640.
— oxazolidon 552.
Methylmethyl-mercaptodioxotetrahydropurin 169.
— phenmorpholylpentadienylidenphenmorpholiniumhydroxyd 211.
— tetrahydroberberin 476, 477.
Methyl-morpholin 203.
— naphthooxazolon 288.
— naphthoylenoxazol 298.
— nitrohomopiperonylchinolon 526.

Methyl-nitrophenthiazinoxyd 228.
— nitrophenyltetrazol 110.
— nitrosoanilinoäthylsaccharin 268.
— norhydrastinin 449.
Methylnorhydrastinin-dimethoxyhydroxybenzylat 449.
— hydroxyäthylat 450.
— hydroxybenzylat 449.
— hydroxydimethoxybenzylat 449.
— hydroxymethylat 449.
Methyl-norhydrohydrastinin 445; s. a. Hydrohydrastinin.
— noroxyberberin 536.
— osotriazolcarbonsäure 86.
— oxdiazolcarbonsäureäthylester vgl. 615.
— oxidodiphenylindolin 243.
— oxidonortropanol 245.
Methyloxo-äthyltetrahydrofurylmethylimidazol 587.
— benzaltetrahydrofurylmethylimidazol 594.
— dihydropurin 125.
— iminotetrahydropurin 133, 134.
— indolinylidenpyrazolon 71.
— methylphenmorpholylheptadienylidenphenmorpholiniumhydroxyd 211.
— phenyliminothiodiazolidin 599.
— tetrahydrofurylmethylimidazol 586.
Methyloxothion-phenylthiazolidin 322.
— thiazolidylidenbarbitursäure 657.
— trioxohexahydropyrimidylidenthiazolidin 657.
Methyloxy-äthoxydihydroharnsäure 173.
— aminopurin 134.
— benzyltriazolon 40.
Methyloxybismethylendioxydesdihydroberbin 566.
— dihydronaphthoisochinolin 566.
— hexahydronaphthoisochinolin 567.
Methyloxydimethoxymethylendioxy-desdihydroberbin 509, 510.
— dihydronaphthoisochinolin 500.
— hexahydronaphthoisochinolin 510.
Methyloxymethoxy-dihydroharnsäure 173.
— methylendioxydihydroisochinolin 458.
Methyloxymethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 455, 457.
Methyloxymethylendioxydimethoxyvinylphenyldihydroisochinolin 498.
— tetrahydroisochinolin 447.
Methyloxy-methylphenylpyrazolcarbonsäure, Lacton 586.
— methylxanthin 133.
— phenthiazin 252.
— purin 125.
— triazolcarbonsäuremethylester 93.
Methylpentamethylen-arsin 670.
— arsindibromid 670.
— arsindijodid 670.
— arsinoxyd 670.
Methyl-phenäthyltriazolon 40.
— phenetidinomethylenisoxazolon 317.
— phenmorpholin 211.
— phenmorpholylpentadienal 211.
— phenmorpholylpentadienylidenmethylphenmorpholiniumhydroxyd 211.
— phenselenazin 231.
— phenthiazim 403.
— phenthiazin 226.
— phenthiazinhydroxymethylat 227.
— phenthiazinoxyd 227.
Methylphenyl-äthoxytriazolon 80.
— azipyrazolin 7.
— benzylthiazolontolylimid 296.
— benzylthiazolthion 296.
— bromphenylpyrazolopyrazol 114.
— carboxyphenylpyrazolopyrazol 185.
— chlornitrophenyltriazol 16.
— chlorphenylpyrazolopyrazol 114.
— desoxyberberin 507.
— dihydroberberin 507.
— dihydrodesoxyberberin 505.
— dioxotriazolidin 58.
— dioxybenzalrhodanin 371.
— furylpyrazolon 589.
— hydrazidopyrazoisocumarazon 50.
— imidazolotriazolobenzol 192.
— iminomethylisoxazolon 316.
— iminooxodihydrothionaphthenylidenindolin 344.
Methylphenyl-isoxazol 217.
— isoxazolcarbonsäure 379.
Methylphenylisoxazolcarbonsäure-äthylester 380.
— amid 380.
Methylphenyl-isoxazoliumhydroxyd 216.
— isoxazolon 278, 283.
— methylendioxyphenyltetrahydrochinolin 453.
— methylsulfontriazolon 81.
— nitromethylphenyltriazol 16.
— nitrophenyltriazol 16.
— nitrosofurylpyrazolon 589.
— oxazin 218, 219.
— oxazol 217, 218.
— oxazolon 283.
— oxdiazol 574, 575.
— oxophenyliminothiodiazolidin 599.
— pentamethylenarsin 672.
— pentamethylenarsoniumhydroxyd 671.
— phthalidylidenpyrazolon 604.
— pyridinochinazolon 51.
— rhodanin 313.
— tetrahydroberberin 502, 505.
— tetramethylenarsoniumhydroxyd 669.
— tetrazol 110.
— thiazol 218.
— thiazolontolylimid 280.
— thiazolthion 281.
— thionin 415.
— tolyldihydropyrazolofurazan 663.
— tolylpyrazolopyrazol 115.
— tolylpyrazolotriazol 192.
— triazol 6.
— triazolcarbonsäureäthylester 87.
— triazopyrimidinhydroxylsäure 130.
— trimethylenoxazolidin vgl. 216.
— trioxohexahydropyrimidylidenpyrazolon 161.
— urazol 58.
Methyl-phthalylbenzthiazol 341, 342.
— piperonyltriazolon 40.
Methylpropyl-berberin 518.
— berberinalhydrat 520.
— berberinalhydratpseudocyanid 547.
— desoxyberberin 495.
— dihydroberberin 495.
— phenyldioxotriazolidin 59.
— phenylurazol 59.
— pyridinochinazolon 51.
Methylpseudocumidinomethylenisoxazolon 317.

Methyl-pseudohydantoin 312.
— pyrazoisocumarazon 592.
— pyrazoisocumarazoncarbonsäure 619.
— pyridindicarbonsäureanhydrid 322.
— pyridinochinazolon 51.
— rhodanin 313.
— rhodaninalloxan 657.
— rhodaninsäure 313.
— rhodim 264, 265.
— scopolaminiumhydroxyd 248; Anhydrid des Schwefelsäureesters 248.
— scopoliniumhydroxyd 246.
— styrylisoxazol 222.
— styrylisoxazolcarbonsäure 381.
Methylsulfoaminophenylbenzthiazol 435.
— benzthiazolsulfonsäure 436.
Methylsulfon-äthylphenyltriazolon 81.
— methylphenyltriazolon 81.
— phenyltriazolon 80.
Methylsulfophenyltetrazol 110.
Methyltetrahydro-berberin 469, 470, 477.
— berberiniumhydroxyd 474; vgl. a. Canadinhydroxymethylat.
— cumarinopyridin 286.
Methyl-tetramethylentetrahydrooxazin vgl. 207.
— tetrazol 108.
— tetrazolcarbonsäure 184.
— tetrazolcarbonsäurenitril 184.
Methylthiazolidon-anil 260, 261.
— azin 262.
— bromanil 261.
— chloranil 261.
— imid 260, 261.
— phenylsemicarbazon 262.
— semicarbazon 261.
— thiosemicarbazon 262.
— tolylimid 261.
Methyl-thiazolin 206.
— thiazolinylsemicarbazid 261.
— thiazolinylthiosemicarbazid 262.
— thiazolon 264; dimeres 265.
— thiazolyliminomethylthiazolin 399.
Methylthio- s. a. Methylmercapto-.
Methylthiochromono-acridon 346.
— acridondioxyd 346.
Methyl-thiomorpholin 204.
— thiophenoindol 222.
— thiophenoindolcarbonsäure 380.
— thiosaccharin 269.
— thiothiazolidon 260, 262.
— thioxanthonacridon 346.
— thioxanthonacridondioxyd 346.
— thiuret 527.
— toluidinomethylenisoxazolon 316, 317.
— tolylbenztriazol 12.
— tolyliminomethylisoxazolon 316, 317.
— tolyloxazol 219.
— tolyltetrazol 110.
— tolylthiazol 219.
— triazaindolizin 111.
— triazol 5, 6.
Methyltriazol-azonaphthol 106.
— carbonsäure 86.
— carbonsäurenitril 87.
— dicarbonsäuredimethylester 90.
Methyl-triazoloncarbonsäuremethylester 93.
— triazolonimid 39.
— triazopyridazin 111.
Methyltriazopyridazinbenzoylhydroxylsäure 121.
— chlorid 112.
— hydroxylsäure 127.
— hydroxylsäureäthylester 121.
— jodid 112.
— sulfhydroxylsäure 128.
Methyl-trimethylenoxazolidin vgl. 207.
— trimethylphenyliminomethylisoxazolon 317.
— triphenylnaphthylpyrazolodihydrooxazin 650.
— vinylbenzylmorpholiniumhydroxyd 204.
— xanthin 133.
— xanthincarboyltheobromin 139.
Modern-violett 433.
— violett N 423; Leukobase 422.
Monoamine der Heteroklasse 3 N 99.
— der Heteroklasse 4 N 188.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 398.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 571.
Monocarbonsäuren der Heteroklasse 3 N 86.
— der Heteroklasse 4 N 183.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 375.
Monocarbonsäuren der Heteroklasse 2 O, 1 N 542.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 615.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 637.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 658.
Monooxoverbindungen der Heteroklasse 3 N 36.
— der Heteroklasse 4 N 123.
— der Heteroklasse 5 N 193.
— der Heteroklasse 6 N 196.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 259.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 522.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 552.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 568.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 585.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 630.
— der Heteroklasse 5 O, 2 N 647.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 652.
— der Heteroklasse 2 O, 3 N 660.
— der Heteroklasse 1 O, 4 N 664.
— der Heteroklasse 2 O, 4 N 666.
Monooxyverbindungen der Heteroklasse 3 N 28.
— der Heteroklasse 4 N 121.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 245.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 454.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 566.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 581.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 629.
— der Heteroklasse 4 O, 2 N 642.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 651.
— der Heteroklasse 2 O, 3 N 660.
Monosulfonsäuren der Heteroklasse 3 N 97.
— der Heteroklasse 4 N 187.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 395.

## N.

Naphthalinazobenzyl-desoxyberberin 550.
— dihydroberberin 550.

Naphthalinazo-dimethoxy-methylendioxybenzyl-didehydroberbin 550.
— methylisoxazolon 315.
— oxymethylisoxazol 315.
— phenylfurylpyrazolon 603.
— phenylisoxazolon 328.
— phenyloxyfurylpyrazol 603.
Naphthalindisulfonsäureazo-phenylisoxazolon 329.
Naphthalinsulfonsäureazo-carboxymethylsulfon-sulfazon 364.
— oxybenzothiazindioxyd 321.
— oxycarboxymethylsulfon-benzothiazindioxyd 364.
— phenylisoxazolon 329.
— sulfazon 321.
Naphthochinolindicarbon-säureanhydrid 341.
Naphthochinon-dioximper-oxyd 624.
— imidsulfonsäure, Anhydrid 286.
— methylmercaptothiodiazo-linylidenhydrazon 611.
Naphthoesäure-sulfinid 287.
— sulfonsäureimid 287.
Naphtho-furazan 575.
— furazanoxyd 624.
— furoxan 624.
— isothiazolondioxyd 287.
Naphtholsulfonsäureazo-oxy-benzothiazindioxyd 321.
— sulfazon 321.
Naphtho-morpholon 289.
— oxazolon 287.
— oxdiazol 575.
— oxdiazoloxyd 624.
— phenazoxin 240, 241.
— phenoxazin 241.
— phenoxazon 255.
— phenthiazin 241.
— pyridindicarbonsäure-anhydrid 341.
— selenodiazoldisulfonsäure 620.
— triazol 17.
Naphthsultam 220.
Naphthsultam-chinon 286.
— chinondichlorid 285.
— phenazin 651.
Naphthyl-aminsulfonsäure, Sultam 220.
— benzothiotriazindioxyd 649.
— benzoxazol 242.
— benzsulfontriazin 649.
— dioxybenzalrhodanin 372.
— diphenyloxazolidon 292.
— diphenyltriazol 22.
Naphthylen-diaminsulfon-säure, Sultam 401.
— phenylensultam 240.
Naphthyl-hydrohydrastinin 453.
— iminomethylphenylpyrazol 9.
— isocyanursäure 77.
— methyldiphenylisoxazolo-dihydrooxazin 626.
— methyltriphenylpyrazolo-dihydrooxazin 650.
— naphthotriazol 17.
— phenyloxazolon 282.
Narkotin 556, 557, 558, 559.
Narkotin, Oxybetain aus — 557.
Narkotinhydroxymethylat 557.
Narkotinsäure 547.
Neokotarnin 457.
Neooxyberberin 521.
Neooxyberberinaceton 540.
Neublau R 409.
Nilblau A 418.
Nitramine der Heteroklasse 3 N 107.
Nitro-acetaminophenylbenz-triazol 102.
— acetiminothiazin 266.
— acetylindoxazen 283.
— äthoxyphenylnaphtho-triazol 18.
— äthylhydrokotarnin 455.
— aminoisoxazol 263.
— aminophenylbenztriazol 102.
— anthrachinonsulfamid, Anhydrid 297.
Nitrobenzal-bisaminomethyl-phenylpyrazol 146.
— bismethylphenylpyrazolon 146, 147.
— bismethylphenylpyrazolon-imid 146.
— bisphenylaminomethyl-pyrazol 146.
— bisphenylmethylpyrazolon 146, 147.
— bisphenylmethylpyrazo-lonimid 146.
— pseudothiohydantoin 335.
— tetrazolylformamidrazon 183.
Nitro-benzazimidol 11.
— benzazoxazin 574.
— benzfurazanoxyd 623.
— benzfuroxan 623.
— benzimidazolylmethylen-oxindol 55.
— benzoesäuresulfinid 268.
Nitrobenzolazo-acetyltolui-dinophenylthiazol 440.
— aminosulfazonazobenzol-sulfonsäure 441.
— methylisoxazolon 314.
— oxymethylisoxazol 314.
— phenylisoxazolon 327.
Nitrobenzolazotoluidino-phenylthiazol 333.
Nitrobenzo-oxdiazin 574.
— oxdiazincarbonsäure 616.
— oxdiazincarbonsäureäthyl-ester 616.
— oxdiazincarbonsäureamid 616.
— phenoxazin 240.
Nitrobenzoxazolon 270.
Nitrobenzoyl-anthranil 294, 295.
— anthranilsäure, Anhydrid 294, 295.
— benzazoxazin 594.
— benzooxdiazin 594.
— benzooxdiazincarbonsäure-äthylester 616.
— indoxazen 295.
— methylendioxytetrahydro-isochinolin 444.
— norhydrohydrastinin 444.
— phenyloxdiazolon 590.
Nitro-benzthiazolindioxyd 210.
— benztriazol 10.
— benzylhydrokotarnin 459.
— benzylmercaptodiphenyl-triazolon 82.
— benzylsaccharin 268.
Nitrobisdimethylamino-phenazthioniumhydroxyd 416.
— phenthiazin 416.
— phenthiazinsulfonsäure 435.
Nitro-carboxybenzylhydro-kotarnin 544.
— cuminalrhodanin 337.
— cusparin 462.
— dimethoxybenzylhydro-kotarnin 509.
— dimethylbenzfurazanoxyd 623.
— dimethylbenzfuroxan 623.
— dimethylbenztriazol 14.
— dimethylphenylbenztriazol 14.
— dimethylphenylbenz-triazoloxyd 15.
— gnoskopin 559.
— gnoskopinhydroxymethy-lat 559.
— iminothiazin 266.
— indolphenylisoxazolindigo 606.
Nitroindoxazen-carbonsäure 376.
— carbonsäureamid 377.
— carbonsäuremethylester 377.
Nitro-isatosäureanhydrid 320.
— isocusparin 526.
— isoxazolon 263.
— isoxazolonimid 263.

Nitro-kryptopin 534.
— leukomethylenblau 416.
— leukomethylenblausulfonsäure 435.
— mercaptomethylformylaminotoluolsulfonsäure 396.
— methoxyphenylbenztriazol 28.
— methoxyphenylnaphthotriazol 18.
— methylbenzazimidol 12.
— methylbenzthiazolsulfonsäurehydroxymethylat, Anhydroform 396.
— methylbenztriazol 11.
— methyldesoxyberberin 492.
— methylenblau 416.
Nitromethyl-formylaminomercaptotoluolsulfonsäure 396.
— hydrohydrastinin 445.
— hydrokotarnin 454.
— indoxazen 213.
— phenoxazin 233.
— phenthiazinoxyd 228.
— phenylbenztriazoloxyd 13.
— phenylmethylphenyltriazol 16.
— phenylpseudothiohydantoin 306, 307.
— phenylsaccharin 275.
— saccharin 275.
Nitron 110.
Nitro-naphthofurazan 575.
— naphthooxazolon 288.
— naphthooxdiazol 575.
— naphthsultam 221.
— nitraminophenylbenztriazol 107.
— nitrophenylbenztriazol 11.
— oxodihydrophenanthrenotriazin 53.
— oxodimethyldihydrobenztriazol 42.
— oxooximinodihydrobenzothiazindioxyd 321.
Nitrooxy-benztriazol 11.
— isoxazol 263.
— methylbenztriazol 12.
— methylendioxybenzylnitropiperonoylhydrokotarnin 572.
— phenanthrenotriazin 53.
— phenylbenztriazol 20, 30.
Nitro-phenselenazin 231.
— phenthiazin 228, 229.
— phenthiazinoxyd 228.
Nitrophenyl-acetaminobenztriazol 100.
— acetonylbenztriazolphenylhydrazon 48.
— acetylbenzoylthiazolidon 339.
— aminobenztriazol 100.
Nitrophenyl-benzazimidol 20.
— benzoxazol 235.
— benzoyloxdiazolon 591.
— benzoylthiazolidon 339.
— benzoylthiazolidonimid 339.
— benztriazol 11.
— benztriazolcarbonsäureoxyd 88.
— benztriazolylessigsäureäthylester 88.
— bisiminomethylphenylpyrazolinylmethan 146.
— bisoxomethylphenylpyrazolinylmethan 146, 147.
— bisphenyliminomethylpyrazolinylmethan 146.
— bisphenyloxomethylpyrazolinylmethan 146, 147.
— chloracetaminobenztriazol 101.
— chloraminobenztriazol 101.
— dihydrobenzotriazin 11.
— furylpyrazolon 588.
— iminomethylphenylbenzisothiazolindioxyd 275.
— methylphenyltriazol 16.
— methyltetrazol 110.
— nitrobenztriazol 11.
— oxdiazolon 591.
— oxytriazolcarbonsäuremethylester 93.
— phenyltetrazol 112.
— pseudothiohydantoin 306.
— tetrazol 109.
— triazoloncarbonsäuremethylester 93.
Nitro-piperonalphenylhydrazon 572.
— piperonylidenhydrokotarnin 567.
— pyrocusparin 462.
— saccharin 268.
Nitrosimino-phenyltriazolin 46.
— thiazolin 263.
Nitroso- s. a. Isonitroso- und Oximino-.
Nitroso-acetyltoluidinophenylthiazol 400.
— anilinophenylisoxazol 279.
— anisidinophenylisoxazol 280.
— bismethyliminothiodiazolidin 599.
— bromanilinophenylisoxazol 279.
— guanazol 57.
— mercaptoäthylphthalamidsäure, Anhydrid 323.
— mercaptopropylphthalamidsäure, Anhydrid 324.
Nitroso-methylaminomethyliminothiodiazolin 599.
— methylanilinoäthylsaccharin 268.
— methyliminomethylaminothiodiazolin 599.
— methylphenylfurylpyrazolon 589.
— naphthooxazolon 288.
— oxyphenylbenztriazol 67.
— oxytriazol 63.
— oxytriazolylessigsäureamid 64.
Nitrosophenyl-furylpyrazolon 602.
— isoxazolonanil 279.
— isoxazolonbromanil 279.
— isoxazolonmethoxyanil 280.
— thiazolontolylimid vgl. 281.
Nitrosotoluidinophenylthiazol 332.
Nitro-sulfazon 274.
— tetramethylleukothionin 416.
— tetramethylleukothioninsulfonsäure 435.
— tetramethylthionin 416.
— thiophenmorpholondioxyd 274.
— toluolazophenylisoxazolon 327, 328.
— trisphenylthionthiodiazolinylmercaptomethan 611.
— tristhionphenylthiodiazolinylmercaptomethan 611.
Nomenklatur: Aza-(Präfix) 523 Anm.
— Isocumarazon 278.
— Isoharnsäure 157.
— Oxa-(Präfix) 523 Anm.
— Thia-(Präfix) 587 Anm.
Norhydrastinin 447.
Norhydrastinin-hydroxyäthylat 448.
— hydroxybenzylat 448.
— hydroxymethylat 447.
Norhydrohydrastinin 442.
Norketoanhydrokryptopinsäure 548.
Norkotarnin 455.
Noroxyhydrastinin 525.
Norscopolin 245.

## O.

Octyl-desoxyberberin 497.
— dihydroberberin 497.
Oktaoxoverbindungen der Heteroklasse 4 N 165.
Opiansäureoxim, Anhydrid 363.
Opianyl- s. a. Dimethoxyphthalidyl-.

Opianyl-hydrokotarnin 560.
— narkotin 570.
Oscin 245, 246.
Osotriazol 5.
Oxa (Präfix) 523 Anm.
Oxadithiatriazahexahydro-dibenzoanthracen 662.
Oxalyl-biguanid 79.
— dianthranil 632.
— dianthranilsäure, Dianhydrid 632.
Oxazolidincarbonsäurepropylester vgl. 203.
Oxazolidon 259.
Oxazolidonimid 259.
Oxazonanthron 341.
Oxdiazoldicarbonsäure 617.
Oxdiazolon-carbonsäure 618.
— carbonsäureäthylester 618.
— carbonsäureamid 619.
— carbonsäureamidin 619.
Oxido- s. a. Endoxy-.
Oxido-dimethylmethoxyphenyloxazolin 457.
— dimethylphenyloxazolin 448.
— dioxobenzylphenäthylpyrrolidin 340.
— dioxobisoxazolidyl vgl. 640.
— iminocycloheptanol 245.
— methyldiphenylindolin 243.
— methylnortropanol 245.
— nortropanol 245.
— propylpyrrol 209.
— tropanol 245.
Oximino- s. a. Isonitroso-.
Oximino-pseudothiohydantoin 349.
— pyranochinoxalin 593.
— trimethylbicycloheptylvaleraldehydisoxim vgl. 205.
— trimethyltetrahydrobenzoisoxazol 266.
Oxo-acetaminomethylbenzooxazin 424.
— acetoxynaphthylacetyldihydrobenzooxazin 361.
— acetoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 357, 358.
— acetyloximinobromphenylisoxazolin 332.
— äthylphenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— äthylphenylisoxazolin 283.
— äthyltetrahydrofurylmethylimidazol 587.
Oxoamine
der Heteroklasse 3 N 105.
— der Heteroklasse 4 N 189.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 423.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 549.
Oxoamine
der Heteroklasse 1 O, 2 N 620.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 638.
Oxoamino-diphenyldihydropyridinopyrazol 55.
— methyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— phenylbenzooxazin 425.
— phenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— phenyldihydrothiodiazin 601.
Oxoanilino-dihydropyridinochinoxalin 51.
— methyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— phenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— phenyliminophenylisoxazolin 325.
— triphenyldihydropyridinopyrazol 55.
Oxoantipyryliminophenylisoxazolin 326.
Oxobenzalamino-methyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— phenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
Oxo-benzisoxazolin 269.
— benzoisoxazolin 269.
— benzolsulfaminophenylbenzooxazin 426.
— benzooxazin 278.
Oxobenzooxazincarbonsäure-äthylester 388.
— methylester 388.
Oxo-benzopyranochinolin 300.
— benzoxazolin 269.
— benzoyloximinobromphenylisoxazolin 332.
— bisbenzalhydrazonohexahydrotriazin 75.
— bisbromphenyldihydrotriazin 52.
— bisoxyphenyldihydrofuranopyridin 370.
— bromoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 357.
Oxocarbonsäuren
der Heteroklasse 3 N 92.
— der Heteroklasse 4 N 186.
— der Heteroklasse 6 N 198.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 386.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 618.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 637.
Oxocarboxyphenylhydrazonomethylisoxazolin 315.
— phenylisoxazolin 329.
Oxochlorphenylacetyldihydrobenzooxazin 291.
Oxodiäthylaminophenyldihydrobenzooxazin vgl. 425.
— iminophenylisoxazolin 325.
Oxo-diäthyldihydrofuranopyridin 278.
— dibromacetoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 357.
— dibromoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 357
— dihydrazonohexahydrotriazin 75.
Oxodihydro-benzooxazin 273.
— benzooxazinessigsäure 272.
— benzooxazinessigsäurenitril 272.
— benzothiazin 273.
— benzothiodiazindioxyd 588.
— benzotriazin 43.
— benzotriazinoxyd 43.
— bornylenotriazin 43.
— chinazolylmethylenphthalimidin 72.
— diazabenzoindolizin 49.
— dichinolinopyridin 33.
— imidazolotriazolobenzol 193.
— naphthooxazin 289.
— naphthothiazin 289.
— phenanthrenotriazin 52.
— purin 125, 126.
— pyridinochinazolin 50.
— thionaphthenylidensulfazon 528.
Oxodiiminohexahydro-tetraazaindolizin 194.
— triazin 74.
Oxodimethoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 367.
Oxodimethyläthyl-dihydropurin 129.
— dihydrotriazaindolizin 129.
Oxodimethylaminophenylacetyldihydrobenzooxazin 425.
— iminophenylisoxazolin 325.
— iminothionphenylthiazolidin 350.
Oxodimethylbenzooxazincarbonsäure 389.
Oxodimethyldihydro-benztriazol vgl. 42.
— furanopyridin 277.
— furanopyridincarbonsäure 387.
— purin 128, 129.
— thiophenopyridincarbonsäure 387.
— thiophenopyridincarbonsäureäthylester 388.
— triazaindolizin 128.

Oxodimethyl-diphenylhexahydrotriazin vgl. 42.
— diphenyloxazolidin 293.
— methoxymethylphenylmorpholiniumhydroxyd 354.
Oxodimethylphenylhydrazono-methylisoxazolin 315.
— phenylisoxazolin 328.
Oxodimethylphenyl-isoxazolin 284.
— morpholiniumhydroxyd 277.
— oxazolin 284.
— oxyphenylhexahydrotriazin vgl. 83.
— pyrazolidylidenoxophenylisoxazolinylidenhydrazin 331.
— pyrazolyliminophenylisoxazolin 325.
Oxodimethyl-pyranochinolin 292.
— pyrazolyliminophenylisoxazolin 325.
— tetrahydropyranochinolin 286.
Oxo-dinitrophenylhydrazonomethylisoxazolin 315.
— dioxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 367.
— diphenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— diphenylendihydrotriazin 52.
Oxodiphenyl-isoxazolidin 292.
— methylenaminomethyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— tetrahydrotriazin 48.
— triazolinylthioglykolsäure 82.
Oxo-disulfonaphthylhydrazonophenylisoxazolin 329.
— dithionhexahydropurin 157.
Oxofuryl-bismethylindolylhexylen 597.
— dimethylpyrrylpropylen 286.
— isoxazolin 524.
— pyrazolin 588.
— pyrrylpropan 284.
— pyrrylpropylen 285.
Oxohydrazine der Heteroklasse 3 N 105.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 438.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 638.
Oxohydrazinoacetaminophenyldihydrobenzooxazin 439.
Oxohydrazino-aminophenyldihydrobenzooxazin 439.
— methyldihydrobenzooxazin 438.
— phenyldihydrobenzooxazin 439.
Oxoimino-benzalthiazolidin 335.
— dihydrobenzophenazinsulfonsäure, Anhydrid 653.
— dimethyltetrahydropurin 135.
— dithiazolidin 527.
— methyloxazolidin 312.
— methyltetrahydropurin 133, 134.
— methyltetrahydrotriazin 66.
— oxazolidin 301.
— oximinoisoxazolidin 349.
— oximinoisoxazolin 349.
— oximinothiazolidin 349.
— oxymethyloxazolidin 362.
— phenyloxazolidin 322.
— phenylsalicylalthiazolidin 365.
— phenyltetrahydrothiodiazin 601.
— phenyltriazolidin 57.
— piperonylidenthiazolidin 553.
— tetrahydropurin 132.
— thiazolidin 303.
— thiazolidylessigsäure 390.
— trimethyltetrahydropurinhydroxymethylat 138.
Oxoindolenincarbonsäureoxyd, Derivate vgl. 388.
Oxoindolinyliden-barbitursäure 79.
— benzthiazolindioxyd 595.
— pseudothiohydantoin 608.
— rhodanin 607, 608.
— sulfazon 605, 606.
— thiophenmorpholon 605.
Oxo-isoindolinylidenmethylchinazolon 72.
— isoxazolindicarbonsäurediäthylester 385.
Oxomethoxy-acetoxyphenylacetyldihydrobenzooxazin 367.
— phenylacetyldihydrobenzooxazin 357, 358.
Oxomethyl-äthylaminophenyliminophenylisoxazolin 325.
— äthyldihydrodiazabenzoindolizin 49.
— äthyldihydropurin 128.
— benzalisoxazolin 285.
— benzaloxazolin 285.
— benzisoxazolin 275.
— benzooxazin 282.
Oxomethyl-benzooxazincarbonsäure 388.
— benzopyranochinolin 300.
— chinolinooxazin 593.
— cinnamalisoxazolin 289.
Oxomethyldihydro-benzooxazin 276.
— diazabenzoindolizin 49.
— diimidazolobenzol 129.
— purin 125, 128.
— pyridinochinazolin 51.
— triazaindolizin 127.
Oxomethyldiphenylpyrazolyliminophenylisoxazolin 326.
Oxomethylendioxy-phenylacetyldihydrobenzooxazin 552.
— phenyloxazolidin 552.
— styryldihydrochinazolin 630.
Oxomethyl-iminodimethyltetrahydropurinhydroxymethylat 138.
— iminotetrahydropurin 141.
— isoxazolin 264.
— isoxazolinylpropionsäurehydroxylamid 386.
— naphthindenooxazol 298.
— oximinobromphenylisoxazolin 332.
— oximinomethoxyphenylisoxazolin 364.
— oximinophenylisoxazolin 326.
— perinaphthindenooxazol 298.
— phenmorpholylheptadienylidenmethylphenmorpholiniumhydroxyd 211.
Oxomethylphenyl-dihydrodiazabenzoindolizin 50.
— dihydrofuranopyrazol 586.
— dihydrotriazaindolizin 130.
— hydrazonophenylisoxazolin 327.
— isoxazolin 283.
— oxazolin 283.
— pyrazolinylidenbarbitursäure 161.
Oxomethylphenylpyrazolinyloxomethylphenylpyrazolinyliden-methan 145.
— toluylsäuremethylester 187.
Oxomethyl-phenylpyrazolyliminophenylisoxazolin 326.
— pyranochinolin 290.
— tetrahydropyranochinolin 286.
— tolylpyrazolinyloxomethyltolylpyrazolinylidenmethan 145.
Oxonaphthooxazolin 287.

Oxonaphthylhydrazono-methylisoxazolin 315.
— phenylfurylpyrazolin 603.
— phenylisoxazolin 328.
Oxonitro-methylphenyl-hydrazonophenylisoxazolin 327, 328.
— phenylacetyldihydrobenzooxazin 291.
Oxonitrophenylhydrazono-methylisoxazolin 314.
— phenylisoxazolin 327.
Oxo-oxazolidin 259.
— oxdiazolincarbonsäure 618.
Oxooximino-aminoisoxazolin 349.
— bromphenylisoxazolin 331.
— dihydrobenzothiazindioxyd 320.
— methoxyphenylisoxazolin 364.
— phenylfurylpyrazolin 602.
— phenylhydrazonoisoxazolidin 349.
— phenylisoxazolin 326.
— triazolin 63.
— triazolinylessigsäureamid 64.
Oxo-oxodimethyltolylpyrazolinyliminophenylisoxazolin 326.
— oxybenzyltetrahydrofurylmethylimidazylmethan 612.
— oxycarboxybenzolazophenylhydrazonomethylisoxazolin 316.
— oxysulfonaphthylhydrazonodihydrobenzothiazindioxyd 321.
— phenmorpholin 273.
Oxophenyl-acetyldihydrobenzooxazin 291.
— benzalisoxazolin 298.
— benzaloxazolin 298.
— benzooxazin 293, 294.
— benzylhydrazonophenylisoxazolin 328.
— benzyloxazolin 295.
— benzyltetrahydrothiodiazindioxyd vgl. 585.
— bromphenylpyrazolinyloxophenylbromphenylpyrazolinylidenmethan 149.
— carbonyldioxybenzaloxazolin 554.
— dihydrobenzooxazin 290.
— dihydrodiazabenzoindolizin 53.
— dimethoxycarbomethoxybenzaloxazolin 394.
— dimethylpyrazolyliminophenylisoxazolin 325.
Oxophenyl-dioxybenzalisoxazolin 368, 369.
— furfurylidenoxazolin 526.
Oxophenylhydrazono-dihydrobenzothiazindioxyd 321.
— furylpyrazolin 602.
— methylisoxazolin 314.
— phenylfurylpyrazolin 603.
— phenylisoxazolin 326.
— phenyltriazolin 64.
Oxophenylimino-anilinomethylenthiazolidin 350.
— methylphenylthiodiazolidin 599.
— methylthiodiazolidin 599.
— oxytrimethylenthiazolidin vgl. 362.
Oxophenyliminophenyl-anilinomethylenthiazolidin 350.
— iminomethylphenylthiazolidin 350.
— iminomethylthiazolidin 350.
— oxazolidin 302.
— thiodiazolidin 599.
Oxophenyl-iminotriphenylthiazolidin 338.
— indolenincarbonsäureoxyd vgl. 390.
— isopropylbenzalisoxazolin 300.
— isoxazolin 278.
Oxophenylisoxazolinylidenhydrazino-dimethoxydiphenylazoaminonaphtholdisulfonsäure 330.
— dimethyldiphenylazoaminonaphtholdisulfonsäure 330.
— diphenylazonaphthylaminsulfonsäure 330.
— diphenylazosalicylsäure 330.
Oxophenyl-methylbenzalisoxazolin 299.
— methylbenzaloxazolin 299.
— methylindolylmethylenoxazolin 597.
— naphthylmethylenoxazolin 300, 301.
— oxazolidin 276.
— oxdiazolin 590.
— oxybenzalisoxazolin 359.
— piperonylidenisoxazolin 553.
— salicylalisoxazolin 359.
— tolylpyrazolinyloxophenyltolylpyrazolinylidenmethan 150.
— tolyltetrahydrothiodiazindioxyd vgl. 585.
— tolyltetrahydrotriazin 48.
Oxo-phenyltriazolylbenzooxazin 664.
— pyranochinolin 289.
— pyranochinoxalincarbonsäure 619.
— semicarbazonophenylisoxazolin 328.
— styryldihydropyridinochinazolin 56.
— sulfodimethylphenylhydrazonophenylisoxazolin 329.
Oxosulfonaphthylhydrazono-dihydrobenzothiazindioxyd 321.
— phenylisoxazolin 329.
Oxosulfonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 397.
Oxosulfophenylhydrazonophenylisoxazolin 329.
Oxotetrahydro-furylidenbismethylphenylpyrazolon 664.
— furylidenbisphenylmethylpyrazolon 664.
— furylmethylimidazol 586.
— pyranochinolin 286.
Oxo-thiadiazadihydrodibenzopyren 597.
— thienylbenzooxazin 526.
Oxothion-äthylbenzaloxazolidin 334.
— äthyloxazolidin 302.
— äthylthiazolidin 313.
— äthylthiazolidylessigsäure 390.
— allylthiazolidylidenbarbitursäure 657.
— allyltrioxohexahydropyrimidylidenthiazolidin 657.
— campherylidenhexahydrotriazin 78.
— dimethyltetrahydropurin 142.
— diphenyltriazolidin 62.
— furfurylidenthiazolidin 527.
— isoamylsalicylalthiazolidin 365.
— isobutylsalicylalthiazolidin 365.
Oxothionmethyl-äthyltetrahydropurin 143.
— äthylthiazolidylessigsäure 391.
— diphenyltriazolidin 63.
— phenylthiazolidin 322.
— thiazolidin 313.
— thiazolidylidenbarbitursäure 657.
— trioxohexahydropyrimidylidenthiazolidin 657.
Oxothion-oxazolidin 302.
— oxybenzalthiazolidin 365.

Oxothionphenyl-benzal-oxazolidin 334.
— carboxybenzalthiazolidin 392.
— cuminalthiazolidin 337.
— dioxybenzalthiazolidin 371, 372.
— furfurylidenimidazolidin 603.
— methylbenzalthiazolidin 336.
— methylendioxybenzyl-imidazolidin 631.
— oxazolidin 303.
— piperonylidenimidazolin 631.
— tetrahydrothiazin 312.
— thiazolidylidenbarbitur-säure 658.
— triazolidin 61.
— trioxohexahydropyrimidy-lidenthiazolidin 658.
Oxothion-phthalidyliden-thiazolidin 530.
— piperonylidenimidazolidin 631.
— tetrahydropurin 141, 142.
— tetrahydrothiazin 312.
— thiazolidin 309.
— tolylthiazolidylidenbarbi-tursäure 658.
— tolyltrioxohexahydro-pyrimidylidenthiazolidin 658.
Oxotolylacetyldihydrobenzo-oxazin 292, 293.
Oxotolylhydrazono-methyl-isoxazolin 315.
— phenylisoxazolin 327.
— triazolinylacetylglycin-benzalhydrazid 64.
— triazolinylessigsäure-benzalhydrazid 64.
Oxotolylimino-phenylimino-methyltolylthiazolidin 350.
— tolylanilinomethylen-thiazolidin 350.
Oxo-tolyloxodimethylpyr-azolinyliminophenyl-isoxazolin 326.
— triazolidincarbonsäure-äthylester vgl. 92.
— triazolin 36.
Oxotriazolincarbonsäure- s. Triazoloncarbonsäure-.
Oxotriazolinyl-acetylglycin-benzalhydrazid 37.
— acetylglycinhydrazid 37.
— essigsäure 37.
Oxotrimethyl-benzooxazin 284.
— dihydropurin 129.
— phenylhydrazonophenyl-isoxazolin 328.
Oxotrimethyl-tetrahydro-benzoisoxazol 266.
— tetrahydrooxazin 262.
Oxoureido-methyldihydro-diazabenzoindolizin 50.
— phenyldihydrodiaza-benzoindolizin 54.
Oxoverbindungen s. Mono-oxoverbindungen, Dioxo-verbindungen usw.
Oxyacetiminoacetaminobenz-thiazolin 430.
Oxyäthoxy-dimethyldihydro-harnsäure 176.
— methyldihydroharnsäure 173.
— phenyltriazol 80.
— trimethyldihydroharn-säure 177.
Oxyäthyl-carbamidsäure, Anhydrid 259.
— desoxyberberin vgl. 518.
— dihydroberberin 535.
— hydantoincarbonsäure-amid 656.
— imidazylpropionsäure, Lacton 586.
— phenylisoxazol 283.
Oxyamine der Heteroklasse 1 O, 1 N 421.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 548.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 571.
Oxyamino-benzophenazin-sulfonsäure, Sultam 652.
— benzothiazindioxyd 424.
— dihydroharnsäure 189.
— methylpurin 134.
— methyltriazin 66.
— phenylnaphthothiazol-sulfonsäure 436, 437.
— purin 132.
Oxy-anhydrokryptopin 498.
— anilinophenylphenthiazin 422.
— anthrachinonooxazol 370.
— anthrachinonoxim, Anhy-drid 296.
— arsonoanilinophenazsele-noniumhydroxyd, Anhy-drid 405.
— aziminobenzimidazol 193.
Oxybenzal- s. a. Salicylal-.
Oxy-benzalrhodanin 365.
— benzalrhodaninpropion-säure 366.
— benzhydryltriazol 38.
— benzisoxazol 269.
Oxybenzolazo-benzothiazin-dioxyd 321.
— furylpyrazol 602.
— methylisoxazol 314.
— phenylfurylpyrazol 603.
Oxybenzolazo-phenylisoxazol 326.
— phenyltriazol 64.
Oxybenzo-oxazin 273.
— phenthiazin 254.
— selenodiazol 581.
— thiazin 273.
— thiodiazindioxyd 588.
— triazin 43.
— triazinoxyd 43.
Oxy-benzoxazol 269.
— benzoxazolcarbonsäure-methylester 387.
Oxybenzoyl- s. a. Salicoyl-.
Oxy-benzoyloxdiazol 604.
— benzthiazol 270.
— benzthiazolondioxyd 271.
Oxybenzyl-methyltriazolon 40.
— oxymethyltriazol 40.
— oxytriazol 39.
— triazol 38.
— triazolcarbonsäuremethyl-ester 94.
— triazolon 39.
Oxy-berberin 537.
— berberiniumhydroxyd, Anhydrid 521.
— bisacetaminobenzthiazol 430.
— bisbenzalhydrazinotriazin 75.
— bisbromphenyltriazin 52.
— biscarboxymethylmercap-topurin 167.
— bisdiäthylaminoacridyl-xanthen 422.
— bisdimethylaminoxanthyl-pyridincarbonsäure, Lacton 549.
Oxybismethylendioxymethyl-desdihydroberbin 566.
— dihydronaphthoisochinolin 566.
— hexahydronaphthoisochi-nolin 567.
Oxy-bornylenotriazin 43.
— bromphenylisoxazol 278.
— carbanil 269.
Oxycarbonsäuren der Heteroklasse 3 N 91.
— der Heteroklasse 4 N 186.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 384.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 543.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 618.
Oxycarboxy-methylmercapto-methyläthylpurin 166.
— methylmercaptopurin 166.
— phenylpyrazol, Lacton 592.
— phenyltetrazol 124.
Oxychinolylacrylsäure, Lac-ton 289.

Oxy-chinolylvinylanthra=chinoncarbonsäure, Lacton 352.
— chinoxalinonaphthsultam 652.
— chloracetaminoanthra=chinon 351.
— cölestinblau 435.
— corycavin 569.
— diäthoxytriazin 84.
Oxydiäthylamino-anilino=phenoxazoncarbonsäure=amid 434.
— diäthylaminoanilinophen=oxazoncarbonsäureamid 434.
— phenoxazoncarbonsäure 433.
— phenoxazoncarbonsäure=amid 434.
Oxy-diäthylmethylnicotin=säure, Lacton 278.
— diaminobenzthiazol 430.
— diaminodihydroacridyl=pyridincarbonsäure, Lacton 621.
— diaminotriazin 74.
— diazabenzoindolizin 49.
— dibarbituryl 179.
— dichinolinopyridin 33.
— dihydrazinotriazin 75.
— dihydrodibenzophenars=azin 672, 673.
— dihydrophenarsazin 672.
— dimercaptopurin 157.
— dimethoxycarboxybenzyl=hydrokotarnin 547.
Oxydimethoxymethylen=dioxy-äthyldidehydro=berbin 518.
— dibromäthylphenylisochi=nolin vgl. 512.
— didehydroberbin 513, 516.
— dimethyltetrahydroindeno=isochinolin 510, 511.
— isoamyldidehydroberbin vgl. 518.
— methyläthylberbincarbon=säurenitril 547.
— methyldesdihydroberbin 509, 510.
— methyldidehydroberbin 517.
— methyldihydronaphtho=isochinolin 500.
— methylhexahydronaphtho=isochinolin 510.
— methylpropylberbincar=bonsäurenitril 547.
— methylpropyldidehydro=berbin 518.
— phenyldidehydroberbin 519.
— tetradehydroberbinium=hydroxyd, Anhydrid 521.
Oxydimethoxy-methylen=dioxyvinylphenyliso=chinolin vgl. 519.
— methylbenzylhydro=kotarnin 522.
Oxydimethyläthyl-phenyl=pyridinopyrazol 30.
— purin 129.
— triazaindolizin 129.
Oxydimethylamino-phenaz=thioniumhydroxyd 421.
— phenoxazon 423.
— phenoxazoncarbonsäure 432.
— phenoxazoncarbonsäure=amid 433.
— phenoxazoncarbonsäure=methylester 433.
Oxydimethyl-benztriazol 30.
— dihydrofuranopyridin 248.
— dihydroharnsäure 170.
— dihydrophenarsazin 672.
— diphenylcarboxyphenyl=dipyrazolopyran, Lacton 666.
— furylimidazol 574.
— phenylpyridinopyrazol 30.
— purin 128, 129.
— triazaindolizin 128.
Oxy-dinitrophenyltriazolcar=bonsäuremethylester 93.
— dioxodihydroanthraceno=oxazol 370.
Oxydioxophenyldihydro-anthracenooxazol 370, 371.
— benztriazol 84.
Oxydiphenyl-dihydrotriazin 48.
— isoxazolin 253, 254.
— pyridinoisoxazoloxyd 596.
— tetrazoliumhydroxyd, An=hydrid 124.
— triazol 46.
Oxy-disulfonaphthoimidazyl=oxysulfonaphthothiazo=lylcarbanilid 436.
— epiberberin 538.
— furazancarbonsäure 618.
Oxyfurazancarbonsäure-äthylester 618.
— amid 619.
— amidin 619.
Oxy-gallaminblau 434.
— hexaoxododekahydro=dipyrimidyl 179.
— homopiperonylchinolin 461.
— hydrastinin 525.
— hydurilsäure 163, 165, 179.
— imidazolotriazolobenzol 193.
— iminoaminobenzthiazolin 430.
Oxy-indazylbenzoesäure, Lacton 595.
— isoamyldesoxyberberin vgl. 518.
— isoamyldihydroberberin 535.
Oxyisoanhydrodihydro-kryptopin A 511.
— kryptopin B 511.
— methylberberin A 510.
— methylberberin B 511.
Oxy-isopropylnicotinsäure, Lacton 277.
— isopropylpyridinaldehyd 248.
— isovalerylanthranilsäure, Anhydrid 325.
— isoxazoldicarbonsäure=diäthylester 385.
— kollidindicarbonsäure, Lacton 387.
Oxymercapto-dimethylpurin 142.
— methyläthylpurin 143.
— methylmercaptopurin 169.
— purin 141, 142.
Oxymethoxy-äthoxymethy=lendioxydidehydroberbin 514.
— cumaronindolindigo 375.
— dihydroharnsäure 172.
— dimethylaminocarbometh=oxyphenazoxoniumhydr=oxyd 433.
— dimethyldihydroharnsäure 175.
— methyldihydroharnsäure 173.
Oxymethoxymethylendioxy-aporphin 466, 467.
— berbin 473.
— methyldihydroisochinolin 458.
— methyltetrahydroisochino=lin 455, 457.
— oxodidehydroberbin 536.
— tetradehydroberbinium=hydroxyd 513; Anhydrid 513.
Oxymethoxy-phenylbenz=thiazol 257.
— phenylisoxazol 354, 355.
— trimethyldihydroharn=säure 177.
Oxymethyl-acetyltriazoloxim vgl. 41.
— äthylcyantetrahydrober=berin 547.
— äthylimidazylbuttersäure, Lacton 587.
— äthylpurin 128.
— aminopurin 141.
— benzhydryltriazol 40.
— benzisoxazol 275.
— benzyltriazol 39.

Oxymethylcarboxyphenyloxybenzylpyrazol, Lacton vgl. 613.
— pyrazol, Lacton 592.
— pyrazolcarbonsäure, Lacton 619.
Oxymethyl-diazabenzoindolizin 49.
— dichinoxalinonaphthalincarbonsäure 186.
— diimidazolobenzol 129.
Oxymethylendioxy-aporphin 461.
— didehydroberbinchinon 538.
— dimethoxyvinylphenylisochinolin 518.
— indazylpiperonylsäure, Lacton 647.
— methyldimethoxyvinylphenyldihydroisochinolin 498.
— methyltetrahydroisochinolin 447.
— phenäthylchinolin 461.
— phenylchinolincarbonsäure 544.
— phenylcinchoninsäure 544.
— styrylchinazolin 630.
Oxymethyl-harnsäure 157.
— isoxazol 264.
— isoxazolylpropionsäurehydroxylamid 386.
— mercaptoaminopurin 169
— mercaptopurin 166.
— methylimidazylbuttersäure, Lacton 586.
— oxybenzyltriazol 40.
— phenäthyltriazol 40.
— phenthiazin 252.
— phenylisoxazol 283.
— phenyloxazol 283.
— phenyltriazaindolizin 130.
— piperonyltriazol 40.
— propylcyantetrahydroberberin 547.
— pseudohydantoin 362.
— purin 125, 128.
— pyrazochinazolin 49.
— pyrazolylbenzoesäure, Lacton 592.
— pyridinochinazolin 51.
— theobromin 135.
— theophyllin 134.
— thiazol 264.
— triazaindolizin 127.
— triazolcarbonsäuremethylester 93.
Oxynaphthalin- s. a. Naphthol-.
Oxynaphthalinazo-methylisoxazol 315.
— phenylfurylpyrazol 603.
Oxy-naphthochinonimidsulfonsäure, Anhydrid 356.
— naphthooxazol 287.
— naphthoylaminothiazol 263.
— naphthsultam 250.
— naphthsultamchinon 356.
— naphthsultamphenazin 652.
— nitrobenztriazol 11.
— nitrohomopiperonylchinolin 462.
— nitromethylbenztriazol 12.
Oxynitrophenyl-benztriazol 20.
— naphthothiazolsulfonsäure 397.
— triazolcarbonsäuremethylester 93.
Oxyoxdiazolcarbonsäure 618.
Oxyoxoamine der Heteroklasse 4 N 189.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 430.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 560.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 621.
Oxyoxocarbonsäuren der Heteroklasse 1 O, 1 N 394.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 548.
Oxyoxo-dihydropurin vgl. 166.
— dihydrothionaphthenyloxindol 369.
— dimethyldihydrobenztriazol 83.
— diphenyldihydropyridinoisoxazol 596.
— phenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
— phenyldihydropyranoindol vgl. 360.
— phenylisoindolinyldiäthylessigsäure, Lacton 341.
— triazolenin 64.
Oxyoxoverbindungen der Heteroklasse 3 N 80.
— der Heteroklasse 4 N 166.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 354.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 531.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 554.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 570.
— der Heteroklasse 6 O, 1 N 572.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 609.
— der Heteroklasse 6 O, 2 N 648.
Oxyoxoverbindungen der Heteroklasse 1 O, 3 N 658.
Oxy-oxybenzyltriazol 39.
— oxynaphthoylaminophenylnaphthothiazolsulfonsäure 437.
— phenäthyltriazol 38.
— phenanthrenotriazin 52.
— phenazthioniumsalze 251.
— phenoxazon 256.
— phenoxykaffein 167, 168.
— phenoxymethylphenylisoxazol 355.
— phenthiazin 251.
— phenthiazon 257.
Oxyphenyl-anthrachinonooxazol 370, 371.
— benzthiazol 253.
— benztriazol 28, 29.
— benztriazolchinon 84.
— benzyloxazol 295.
— benzyltriazol 47.
— bisiminomethylphenylpyrazolinylmethan 169.
— bisphenyliminomethylpyrazolinylmethan 169.
— carboxyphenylpyrazol, Lacton 596.
— diazabenzoindolizin 53.
— dibenzhydryltriazol 26.
— dihydroindolopyron vgl. 360.
— dihydrooxazin 249.
— isoxazol 278.
— methoxyphenylisoxazolin 257, 258.
— naphthothiazolsulfonsäure 397.
— naphthotriazol 17, 18.
— nitrophenylisoxazolidin 253.
— nitrophenyltriazol 47.
— oxazolin 276.
— oxdiazol 590.
— oxodihydrothionaphthenylchinoxalin 584.
— oxymethoxyphenyltriazol 85.
— oxyphenyltriazol 84.
— oxythionaphthenylchinoxalin 584.
— phenazthioniumsalze 255.
— phenthiazin 255.
— phthalylbenzoxazol 370, 371.
— pyrazochinazolin 53.
— pyrazolylbenzoesäure, Lacton 596.
— styryltriazol 49.
— tetrazol 124.
— tolyldihydrotriazin 48.
— tolyltriazol 48.

Oxyphenyl-triazolcarbon=säuremethylester 93.
— triazolon 57.
— triazolylessigsäure 47.
Oxy-phthalylbenzoxazol 370.
— piperonyltriazol 39.
— propyloxydimethyldi=hydroharnsäure 177.
— prune 434.
— pseudoberberin 538.
— purin 125, 126.
— pyrazochinazolin 49.
— pyrazolylbenzoesäure, Lacton 592.
— pyridinochinazolin 50.
— pyridinochinoxalin 32.
— styrylpyridinochinazolin 56.
— sulfamidphenylfluoron 501.
— sulfonaphthoimidazyloxy=sulfonaphthotriazolyl=benzol 99.
Oxysulfonsäuren der Heteroklasse 3 N 98.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 397.
Oxysulfurylisatin 271.
Oxytetrahydro-anhydro=kryptopin 509.
— chinolylacrylsäure, Lacton 286.
Oxy-tetramethylharnsäure 160.
— tetrazol 109.
— thienylphthalimidin vgl. 357.
— thiodiphenylamin 251.
Oxythionaphthenyl-benzo=phenazin 583.
— methylenindoxyl 361.
— oxindol vgl. 360.
Oxytoluolazo-methylisoxazol 315.
— triazolylacetylglycinben=zalhydrazid 64.
— triazolylessigsäurebenzal=hydrazid 64.
Oxytriazol 36.
Oxytriazolcarbonsäure-äthyl=ester 92.
— amid 93.
— methylester 92.
Oxy-triazolon 56.
— triazolylessigsäure 37.
— trimethoxymethylendioxy=methyläthylberbin 520.
— trimethyldihydroharn=säure 170.
— trimethylphenylpyridino=pyrazol 30.
— trimethylpurin 129.
— trioxoaminooktahydro=purin 189.
Oxytriphenyldihydrofurano=pyridin vgl. 255.
Oxyverbindungen s. Monooxy=verbindungen, Dioxyver=bindungen usw.

## P.

Paracyanameisensäure-tri=äthylester 91.
— triamid 91.
— trinitril 91.
Paracyan-formamid 91.
— kohlensäure, Derivate 91.
Paramid 79.
Paraxanthin 135.
Pentachlor-iminotetrahydro=naphthalinsulfonsäure, Anhydrid 218.
— tetrahydronaphthsultam 218 Anm.
Pentamethylen-arsenbromid 671.
— arsenhydroxyd 671.
— arsin 670.
— bromarsin 671.
— dichlormonosilan 674.
— hydroxyarsin 671.
— monosilanon 674.
— quecksilber 675.
— siliciumdichlorid 674.
— siliciumoxyd 674.
— silicon 674.
Pentaoxoverbindungen der Heteroklasse 1 O, 2 N 608.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 657.
Pentaoxyverbindungen der Heteroklasse 2 O, 1 N 522.
Pentaoxyxanthylpyridin=carbonsäure, Lacton 541.
Penthiazolin 206.
Pentoxazolin (Bezeichnung) 206.
Persulfocyansäure 598.
Phenacyl-desoxyberberin 540.
— hydrokotarnin 531.
Phenäthyl-äthoxymercapto=oxothiazolidin 311.
— äthoxymercaptothiazoli=don 311.
— mercaptoacetylthio=carbamidsäureäthylester 311.
— methyltriazolon 40.
— oxymethyltriazol 40.
— oxytriazol 38.
— rhodanin 310, 311.
— triazolon 38.
Phenanthreno-chinolino=pyrazin 25.
— chinoxalinopyran 579.
Phenanthrochinolinazin 25.
Phenanthroxazin 244.
Phenazinotriazolarsonsäure 194.
Phenazoxin 223.
Phenazoxoniumsalze 223.
Phenazthion 251.
Phenazthionium-hydroxyd 225.
— hydroxydhydroxymethy=lat 227.
— salze 225, 226.
Phenmorpholon 273.
Phenolchinolinein 370.
Phenoxazin 223.
Phenoxazinchinon 256.
Phenoxy-kaffein 167.
— methylchlorphenyl=isoxazolonimid 355.
— methylphenylisoxazol 250.
— methylphenylisoxazolon 355.
— phthalylphenoxazin 370.
Phenselenazim 404.
Phenselenazin 231.
Phenthiazin 225.
Phenthiazin-hydroxymethylat 226.
— oxyd 226.
Phenthiazon 251.
Phenylacetaminobenztriazol 100.
Phenylacetoxy-acetoxy=phenyltriazol 35.
— benzalisoxazolon 359.
— benzaloxazolon 360.
— benztriazol 29.
— methoxyacetoxyphenyl=triazol 36.
— methoxyphenyltriazol 35.
— methylendioxyphenyl=triazol 660.
— nitrophenyltriazol 31.
— pyrazolcarbonsäureessig=säure, Anhydrid 613.
— styryltriazol 32.
— tolyltriazol 31.
Phenylacetyl-benztriazol 47.
— benztriazol, Oxim 48.
— imidazylmethylenoxazolon 652.
— isoxazolin 284.
Phenyläthenyldiaminobenz=triazol 192.
Phenyläthoxymercapto-oxa=zolidon 303.
— oxooxazolidin 303.
— oxotetrahydrothiazin 312.
— oxothiazolidin 310.
— thiazolidon 310.
Phenyläthoxy-methylsulfon=triazol 34.
— phenyliminomethyl=isoxazolon 334.

Phenyläthoxy-phenylimino-thiodiazolin 609.
— triazolon 80.
Phenyläthyl- s. a. Äthyl-phenyl-, Phenäthyl-.
Phenyl-äthylidenrhodanin 318.
— äthylimidopyrazoisocumarazon 54.
— äthylmercaptotriazolon 81.
— äthylrhodanin 313.
— äthylsulfontriazolon 81.
— allyloxymethylsulfontriazol 34.
Phenylamino- s. a. Amino-phenyl-, Anilino-.
Phenylamino-anisidinotriazol 58.
— benzalrhodanin 428.
— benztriazol 100; vgl. a. 99.
— methylphenyltetrazol 113.
— phenyloxazol 408.
— phenyltetrazol 113.
— tetrazol 124.
— toluidinotriazol 58.
— triazolcarbonsäureäthylester 94.
— triazolcarbonsäuremethylester 93.
— triazolon 57.
Phenyl-anilidopyrazoisocumarazon 54.
— anilinobenztriazolchinon 105.
— anilinomethylenisoxazolon 333.
— anilinophenyliminothiodiazolin 599.
— anisalisoxazolon 360.
— anisaloxazolon 360.
— anisalrhodanin 366.
— anisidinomethylenisoxazolon 334.
— anthrachinonooxazol 347, 348.
— anthrachinonothiazol 347, 348.
— anthrachinonyldihydronaphthotriazin vgl. 73.
— asarylisoaldoxim vgl. 258.
— azimidonaphthochinon 70.
— azimidopentionaldehyd 77.
Phenylbenzal-furylpyrazolon 594.
— isoxazolon 298.
— oxazolon 298.
— pseudothiohydantoin 335.
Phenyl-benzaminomercaptotriazol 61.
— benzilhydroxamsäure, Anhydrid 290.
— benziminothiontriazolidin 61.
Phenylbenzisoxazol 234.
Phenylbenzolsulfonyloxyphenyl-cyandihydrobenzooxazin 385.
— dihydrobenzooxazincarbonsäurenitril 385.
Phenyl-benzophenonisoxim vgl. 232.
— benzophenoxazim 408, 409.
— benzosulfazol 235.
— benzothiotriazindioxyd 649.
— benzoxazol 235.
— benzoylenthionaphthenopyridon 348.
Phenylbenzoyl-hydrazinophenyltriazolthion vgl. 105.
— oxdiazolon 590.
— oxyphenylcyandihydrobenzooxazin 385.
— oxyphenyldihydrobenzooxazincarbonsäurenitril 385.
— phenylenisothioharnstoff 399.
Phenyl-benzselenazol 235.
— benzselenazoltetrabromid 235.
— benzselenazoltetrajodid 235.
— benzsulfontriazin 649.
— benzthiazol 235.
— benzthiazoldioxyd 235.
— benzthiazolin 232.
Phenylbenztriazol-carbonsäurenitril 88.
— chinon 67.
— chinonoxim 67.
— chinonsemicarbazon 67.
— diazoniumhydroxyd 107.
— sulfonsäure 97.
Phenylbenzyläthylenisothioharnstoff 259.
Phenylbenzylmercapto-aminotriazol 81.
— benzaminotriazol 81.
— benziminotriazolin 81.
— iminotriazolin 81.
— phenylhydrazinotriazol 81.
— phenylhydrazonotriazolin 81.
Phenylbenzyl-oxazol 238.
— oxazolon 295.
— oxotetrahydrothiodiazindioxyd vgl. 585.
— taurocarbaminsäure, Anhydrid 259.
— thiazolontolylimid 281, 296.
— thiazolthion 281.
— triazolon 47.
Phenyl-berberin 519.
— bisacetaminobenztriazol 104.
Phenylbis-chlorbenzhydryltriazol 27.
— iminomethylphenylpyrazolinylmethan 146.
— methylisopropylphenyltriazol 23.
— oxomethylphenylpyrazolinylmethan 146.
Phenylbisphenylimino-methylpyrazolinylmethan 146.
— thiodiazolidin 599.
Phenylbisphenyloxomethylpyrazolinylmethan 146.
Phenylbrom-acetoxybenztriazol 29.
— äthylmercaptothiodiazolthion 611.
— anilinomethylenisoxazolon 333.
— anthrachinonotriazol 72.
— benzaloxazolon 299.
— benztriazol 10.
— benztriazoloxyd 10.
— methoxybenzaloxazolon 360.
— methylazipyrazolin 8.
— nitrooxodihydrobenztriazol 41.
— oxybenztriazol 29.
— phenyliminomethylisoxazolon 333.
— phthalylbenztriazol 72.
Phenylcarbaminyl- s. Anilino-formyl-.
Phenyl-carbomethoxybenzaloxazolon 390.
— carbonyldioxybenzaloxazolon 554.
— carboxybenzalrhodanin 392.
— carboxybenzoyltriazol 94.
— carboxymethylmercaptothiodiazolthion 612.
Phenylchlor-acetaminobenztriazol 101.
— acetoxybenztriazol 29.
— aminobenztriazol 99, 101.
— aminophenyltetrazol 113.
— anilinomethylthiodiazolin 585.
— benzaloxazolon 298, 299.
— benzooxdiazolincarbonsäuremethylester vgl. 615.
— chlorimidopyrazoisocumarazon 55.
— methylazipyrazolin 7.
— methyloxazolidon 260, 261.
— methylthiodiazolidonanil 585.
— nitrobenztriazol 11.
— oxybenztriazol 29.
— phenyliminomethylthiodiazolidin 585.
— phenyloxazol 237.

Phenyl-cuminalrhodanin 337.
— cyanbenztriazol 88.
— desoxyberberin 506.
— desylidenisoxazolon 348.
— diacetoxybenztriazol 34.
— diaminobenztriazol 104.
— diaminotriazol 57.
— dibenzhydryltriazol 26.
— dibromphenyläthylisoxazolin 237.
— dichloraminobenztriazol 101.
— dichloroxodihydrobenztriazol 41.
— difluorenyltriazol 27.
— dihydroberberin 506.
— dihydrodesoxyberberin 502.
— diiminotriazolidin 57.
Phenyldimethoxy-acetoxybenzaloxazolon 374.
— benzaloxazolon 369.
— carbomethoxybenzaloxazolon 394.
— isozimtaldoxim vgl. 256.
Phenyldimethylamino-benzalisoxazolon 427.
— benzalrhodanin 428.
— phenyliminorhodanin 350.
Phenyldimethylazipyrazolin 9.
Phenyldimethylcarboxychinolyl-methylpyrazolon 95.
— pyrazolon 94.
Phenyldimethyl-methylcarboxychinolylpyrazolon 95.
— pyrazolopyron 589.
— tolylpyrazolopyrazol 115.
— triazol 6.
Phenyldinitromethylbenztriazol 13.
Phenyldioxo-acetylfurylpyrrolidin 351.
— äthylidenoxazolidin 318.
— aminobenzalthiazolidin 427.
— anilinomethylenthiazolidin 350.
— benzalthiazolidin 335.
— cyanbenzaloxazolidin 392.
— dicyanpropylidenoxazolidin 393.
— methylendioxyphenylacetylpyrrolidin 530.
— nitrobenzalthiazolidin 335.
— oxazolidin 302.
— oxazolidylidenglutarsäuredinitril 393.
— oxazolidylidenphenylessigsäurenitril 392.
— phenyliminomethylthiazolidin 350.
— salicylalthiazolidin 365.
— tetrahydropyridinopyridazin 68.
— thiazolidin 305.
Phenyldioxo-triazolidin 57.
— triazolin 64.
Phenyldioxybenzal-isoxazolon 368, 369.
— rhodanin 371, 372.
Phenyl-dioxybenztriazol 34.
— dipyrrylpyrazol 114.
— dithionthiodiazolidin 601.
— ditolyltriazol 22.
— ditriazolobenzol 195.
Phenylen-bisoxykaffein 168.
— diaminchinolinein 621.
— dibenzimidazol 118.
— diglycinanhydrid vgl. 603.
— disulfonhydroxylamin 641.
— isoharnstoff 270.
— isothioharnstoff 270.
— naphthylensultam 240.
Phenyl-fluorenonisoxim vgl. 235.
— formylbenzalisoxazolon 345.
— formylisoxazolon, Derivate 333, 334.
— formylmalonyltriazolin 77.
— furazancarbonsäure 617.
— furfurylidenoxazolon 526.
— furfurylidenthiohydantoin 603.
— furylpyrazolon 588, 589.
— guanazol 57.
— hydrastinin 452.
— hydrazidopyrazoisocumarazon 54.
— hydrazinophenylvinylphenacylsulfon, Anhydrid vgl. 578.
— hydrazinosulfazon 438.
— hydrazinothiophenmorpholondioxyd 438.
— hydrazonophenylpyranotriazol 652.
— hydrazonothionphenyltriazolidin 62.
— hydrohydrastinin 451.
— hydrokotarnin 458.
— imidopyrazoisocumarazon 53.
Phenylimino-anilinophenylthiodiazolin 599.
— benzisothiazolindioxyd 267.
— dihydrobenzotriazin 44.
— dihydrobenzotriazinoxyd 44.
— methoxyphenyliminotriazolidin 58.
— methylenaminocuprein 658.
— methyloxodihydrothionaphthenylidenindolin 344.
— methylphenylpyrazol 8.
Phenylimino-oxodihydrothionaphthenylidenindolin 343.
— thionthiodiazolidin 600.
— tolyliminotriazolidin 58.
Phenyliminotriazolincarbonsäure-äthylester 92, 94.
— methylester 92, 93.
Phenyl-indoxazen 234.
— isatogencarbonsäure vgl. 390.
— isoamylidenrhodanin 318.
— isobenzaldoxim vgl. 209.
— isocyanursäure 76.
— isonitrosofurylpyrazolon 602.
— isopropylbenzalisoxazolon 300.
— isosalicylaldoxim vgl. 248.
— isoxazol 216.
— isoxazolcarbonsäure 379.
Phenylisoxazolcarbonsäure-anilid 379.
— anisidid 379.
— toluidid 379.
Phenyl-isoxazoldibenzylindigo 348.
— isoxazolon 278.
Phenylisoxazolon-aldehyd, Derivate 333, 334.
— azodimethoxydiphenylazoaminonaphtholdisulfonsäure 330.
— azodimethyldiphenylazoaminonaphtholdisulfonsäure 330.
— azodiphenylazonaphthylaminsulfonsäure 330.
— azodiphenylazosalicylsäure 330.
— tolylimid 279.
Phenyl-isozimtaldoxim vgl. 215.
— jodmethylazipyrazolin 8.
Phenylmercapto-oxopiperidinooxazolidin 303.
— piperidinooxazolidon 303.
— tetrazol 124.
— thiodiazolthion 601.
— triazolon 61.
Phenylmethoxy-äthoxyisozimtaldoxim vgl. 256.
— benzalisoxazolon 359; s. a. 360.
— benzaloxazolon 360.
— isozimtaldoxim vgl. 249.
— methylsulfontriazol 34.
— naphthylmethylenoxazolon 362.
Phenylmethoxyphenyl-guanazol 58.
— iminomethylisoxazolon 334.

Phenylmethoxyphenyl-imino-thiodiazolin 609.
— isoxazol 254.
— isoxazolonoxim 438.
— oxazol 254.
— triazoloisoxazol 663.
— triazolon 84.
Phenylmethoxyzimtiso-aldoxim vgl. 249.
Phenylmethyl-anilinophen-thiazim 415.
— azipyrazolin 7.
— benzalisoxazolon 299.
— benzaloxazolon 299.
— benzalrhodanin 336.
— bromphenylpyrazolo-pyrazol 114.
— carboxyphenylpyrazolo-pyrazol 185.
— chlorphenylpyrazolo-pyrazol 114.
Phenylmethylendioxy-indeno-pyrazolcarbonsäure 637.
— phenyltriazolon 660.
— phenyltrimethylenpyridin 453.
— zimtaldehydisoxim vgl. 552.
Phenylmethyl-imidazolotri-azolobenzol 192.
— indolylmethylenoxazolon 597.
— mercaptothiodiazolthion 611.
— naphthyliminopyrazol 9.
— oxymethylpyrazolcarbon-säure, Lacton 586.
— pentamethylenarsin 672.
— phenyliminopyrazol 8.
— phthalidylidenpyrazolon 604.
— pyridinochinazolon 51.
— rhodanin 313.
— sulfontriazolon 80.
— tetrazol 110.
— thiazolinylsemicarbazid 262.
— tolylpyrazolopyrazol 115.
— triazol 6.
— triazolcarbonsäureäthyl-ester 87.
— trioxohexahydropyrimid-ylidenpyrazolon 161.
Phenylnaphthotriazol 17.
Phenylnaphthyl-isoxazolin 242.
— methylenoxazolon 300, 301.
— oxazol 242, 243.
— oxazolon 282.
Phenylnitro-acetaminobenz-triazol 102.
— acetonylbenztriazolphenyl-hydrazon 48.
— aminobenztriazol 102.
Phenylnitro-anilinomethylen-isoxazolon 333.
— benzalisoxazolon 298.
— benzoyloxdiazolon 590.
— benztriazol 11.
— benztriazolcarbonsäure-oxyd 88.
— benztriazolylessigsäure-äthylester 88.
— dihydrobenzotriazin 11.
— dimethoxybenzaloxazolon 369.
— dimethylbenztriazol 14.
— dimethylbenztriazoloxyd 15.
— methoxyacetoxybenzal-oxazolon 369.
— methoxybenztriazol 28.
— methylbenztriazoloxyd 13.
— methylsaccharin 275.
— nitraminobenztriazol 107.
— oxybenztriazol 30.
Phenylnitrophenyl-benzoyl-thiazolidonanil 339.
— iminomethylbenzisothia-zolindioxyd 275.
— iminomethylisoxazolon 333.
— isoxazol 237.
— oxazol 238.
— oxdiazol 577.
— tetrazol 112.
— triazolon 47.
Phenyl-nitropiperonyliden-oxazolon 553.
— nitrosofurylpyrazolon 602.
— nitrosooxybenztriazol 67.
— norhydrastinin 452.
— norhydrohydrastinin 451.
— oxazol 217.
— oxazolidincarbonsäure-äthylester vgl. 211.
— oxazolidon 276.
Phenyloxazolylbenzol-azo-diäthylanilin 440.
— diazoniumhydroxyd 441.
Phenyloxdiazol-carbonsäure 617.
— carbonsäureäthylester vgl. 617.
Phenyloxdiazolon 590.
Phenyloxdiazoloncarbonsäure-äthylester 591.
— anilid 591.
Phenyloximidopyrazoiso-cumarazon 54.
Phenyloxo-aminodihydrothio-diazin 601.
— dimethylaminophenyl-iminothionthiazolidin 350.
— dimethyloxyphenylhexa-hydrotriazin vgl. 83.
Phenyloxo-dimethylpyrazol-idylidenoxophenyl-isoxazolinylidenhydrazin 331.
— iminosalicylalthiazolidin 365.
— iminotetrahydrothio-diazin 601.
— iminotriazolidin 57.
Phenyloxoindolinyliden-isoxazolon 606.
— rhodanin 608.
Phenyloxomethyl-dihydro-diazabenzoindolizin 50.
— dihydrofuranopyrazol 586.
— pyrazolinylidenbarbitur-säure 161.
Phenyloxomethylpyrazolinyl-phenyloxomethylpyra-zolinyliden-methan 145.
— toluylsäuremethylester 187.
Phenyloxo-naphthylhydr-azonofurylpyrazolin 603.
— oximinofurylpyrazolin 602.
Phenyloxophenylhydrazono-furylpyrazolin 603.
— triazolin 64.
Phenyloxophenylimino-ani-linomethylenthiazolidin 350.
— oxazolidin 302.
— phenyliminomethylthiazo-lidin 350.
— thiodiazolidin 599.
Phenyloxothion-benzaloxazo-lidin 334.
— carboxybenzalthiazolidin 392.
— cuminalthiazolidin 337.
— dioxybenzalthiazolidin 371, 372.
— furfurylidenimidazolidin 603.
— methylbenzalthiazolidin 336.
— methylendioxybenzyl-imidazolidin 631.
— oxazolidin 303.
— piperonylidenimidazolin 631.
— tetrahydrothiazin 312.
— thiazolidylidenbarbitur-säure 658.
— triazolidin 61.
— trioxohexahydropyrimid-ylidenthiazolidin 658.
Phenyloxy-äthoxytriazol 80.
— benzalisoxazolon 359.
— benzalrhodanin 366.
— benztriazol 28, 29.
— benztriazolchinon 84.
— dimethyläthylpyridino-pyrazol 30.

Phenyloxy-dimethylpyridino⸗pyrazol 30.
— dioxodihydrobenztriazol 84.
— methoxybenzalisoxazolon 368; s. a. 369.
— methoxyphenyltriazolon 85.
— nitrophenyltriazol 47.
— oxymethoxyphenyltriazol 85.
— oxyphenyltriazol 84.
Phenyloxyphenyl-cyan⸗dihydrobenzooxazin 384.
— dihydrobenzooxazin⸗carbonsäurenitril 384.
— oxazol 254.
— triazolon 84.
Phenyloxy-styryltriazol 49.
— tetrazol 124.
— tolyltriazol 48.
— triazolcarbonsäuremethyl⸗ester 93.
— triazolon 57.
— trimethylpyridinopyrazol 30.
Phenylpentamethylen-arsin 670.
— arsindichlorid 671.
— arsinoxyd 671.
— glykoloylthioharnstoff 303.
— phosphin 668.
— stibin 673.
— stibindichlorid 673.
— stibinoxyd 673.
Phenyl-phenacylisoxazol 299.
— phenazinotriazol 193.
— phenetidinomethylen⸗isoxazolon 334.
— phenthiazin 227.
— phenylacetylhydrazino⸗benzylmercaptotriazol vgl. 105.
Phenylphenylbenzoylhydr⸗azino-benzylmercaptotri⸗azol vgl. 105.
— triazolthion vgl. 105.
Phenylphenylbutadienylfuryl⸗pyrazolin 578.
Phenylphenylen-benzoyliso⸗thioharnstoff 399.
— isothioharnstoff 270.
Phenylphenyl-hydrazido⸗pyrazoisocumarazon 54.
— hydrazinomercaptotriazol 62.
Phenylphenylhydrazono-pyranotriazol 652.
— thiontriazolidin 62.
Phenyl-phenyliminomethyl⸗isoxazolon 333.
— phthalidylidenrhodanin 530.
— phthalylbenzoxazol 347, 348.
Phenyl-phthalylbenzthiazol 347, 348.
— phthalyltriazol 70.
— piperonylidenisoxazolon 553.
— piperonylidenrhodanin 554.
— piperonylidenthiohydan⸗toin 631.
— piperonylpyrhydrinden 453.
— piperonylthiohydantoin 631.
— pseudocumidinomethylen⸗isoxazolon 334.
— pseudohydantoin 322.
— pseudothiohydantoin 304.
— pyrazoisocumarazon 596.
— rhodanin 310.
— rhodaninalloxan 658.
— rhodaninessigsäureamid 391.
— salicylalisoxazolon 359.
— salicylalpseudothiohydan⸗toin 365.
— semicarbazidopyrazoiso⸗cumarazon 54.
— senfölglykolid 305.
Phenylstyryl-isoxazol 241.
— isoxazolin 239.
— oxazol 241.
— triazolon 49.
Phenyltetrahydro-benzo⸗isoxazol 222.
— berberin 502.
Phenyltetramethylen-arsin 669.
— arsindichlorid 669.
— arsinoxyd 669.
— isoxazol 222.
— phosphin 668.
— stibin 673.
— stibindibromid 673.
— stibindichlorid 673.
— stibinoxyd 673.
Phenyl-tetramethylpyridino⸗pyrazol 15.
— tetrazol 109.
— tetrazolcarbonsäure 184.
— tetrazolon 124.
— tetrazolonhydroxy⸗phenylat, Anhydrid 124.
— tetrazolonimid 124.
— tetrazolthion 124.
— tetrazolyltetrazen 191.
— thiazol 217.
— thiazolidonbenzylimid 259.
— thiazolidonimid 276.
— thiazolonallylimid 280.
— thiazolontolylimid 280.
Phenylthio- s. a. Phenyl⸗mercapto-.
Phenyl-thiodiazolcarbonsäure⸗methylester 617.
— thionaphthenotriazol 650.
Phenyl-thionin 414.
— thionthiodiazolinylthio⸗glykolsäure 612.
— thiophenindolindigo 345, 346.
— thiothiazolidon 276.
— thiourazol 61.
— thiourazolbenzimid 61.
— thiourazolphenylhydrazon 62.
— thiuret 527.
— toluidinomethylen⸗isoxazolon 333.
Phenyltolyl-äthylenisothio⸗harnstoff 259.
— guanazol 58.
— iminomethylisoxazolon 333.
— methyldihydropyrazolo⸗furazan 663.
— methylpyrazolotriazol 192.
— oxazol 238, 239.
— oxazolon 281, 282.
— oxotetrahydrothiodiazin⸗dioxyd vgl. 585.
— phenylthiazolylharnstoff 400.
— pyrrolochinoxalin 25.
— taurocarbaminsäure, Anhydrid 259.
— thiazol 238.
— triazolon 48.
— ureidophenylthiazol 400.
Phenyltriazol 5, 15, 16.
Phenyltriazol-carbonsäure 86, 89.
— diazoniumhydroxyd vgl. 107.
— dicarbonsäure 90.
Phenyltriazolindicarbon⸗säure-diäthylester 89.
— dimethylester 89.
Phenyltriazolon-anil 45.
— anisalhydrazon 46.
— benzalhydrazon 46.
— benzimid 45.
— carbonsäuremethylester 93.
— essigsäure 47.
— hydrazon 46.
— imid 45.
— phenäthylidenhydrazon 46.
— salicylalhydrazon 46.
— sulfinsäure 96.
— sulfinsäuremethylester vgl. 96.
Phenyltrimethoxyisobenzal⸗doxim vgl. 258.
Phenyltrimethyl-phenyl⸗iminomethylisoxazolon 334.
— pyridinopyrazol 15.
— triazolin 4.
Phenylurazol 57.

Phenyl-urazolimid 57.
— ureidognoskopin 561.
— vanillalisoxazolon 369.
— vanillalrhodanin 372.
Phlorchinyl 27.
Phloroglucinchinolinein 541.
Phonopyrrolcarbonsäure-phthalid 389.
Phoronsäure-anhydromethylamid vgl. 318.
— imid vgl. 318.
Phthalaldehydsäureoxim, Anhydrid 278.
Phthalidylhydrokotarnin 554.
Phthalidyliden-bisäthylcarbazol 597.
— bismethylphenylpyrazolon 665.
— bisphenylmethylpyrazolon 665.
— rhodanin 530.
Phthalsäuresulfinid 387.
Phthalyl- s. a. Phthalidyliden-.
Phthalyl-acridon, Azin 56.
— benzthiazolon 351.
— benzthiazolthion 351.
— benztriazol 71.
— chinaldylidenphthalid 352.
— phenmorpholon 351.
— phenthiazim 429 Anm.
Pilocarpidin 587.
Pilocarpin 587.
Pilosin 612.
Pilosinhydroxymethylat 613.
Pilosinin 586.
Piperonal-äthenyldioxytriazin 660.
— picolid 529.
Piperonylhydrohydrastinin 447.
Piperonyliden-acetylpyrrol 526.
— aminomethyltriazol 99.
— aminophenyltriazol 103.
— diindolizin 628.
— hydantoin 631.
— malonylthioharnstoff 634.
— pseudothiohydantoin 553.
— rhodaninpropionsäure 554.
— thiobarbitursäure 634.
— thiohydantoin 631.
Piperonyl-methyltriazolon 40.
— norhydrastinin 563.
— oxymethyltriazol 40.
— oxytriazol 39.
— triazolon 39.
Primulinbase 407.
Propiorhodanin 312.
Propyl-chelalbin 499.
— desoxyberberin 494.
— dihydroberberin 494.
— dihydrochelerythrin 499.
— hydrohydrastinin 445.
Propyl-hydrohydrastininhydroxymethylat 446.
— methylpyridinochinazolon 51.
Propylphenyl-dioxotriazolidin 59.
— pentamethylenarsoniumhydroxyd 671.
— tetramethylenarsoniumhydroxyd 669.
— tetramethylenphosphoniumhydroxyd 668.
— urazol 59.
Propyltrimethylenoxazolidin vgl. 207.
Protopin 568.
Protopin-chlorid 568.
— hydroxymethylat 568.
Prune 433.
Pseudo-äthyldihydrodesoxyberberin 479.
— äthyltetrahydroberberin 479.
— anhydrodihydrokryptopin A 472.
— benzoisonaphthoxazon 300.
— benzyldihydrodesoxyberberin 505.
— benzyltetrahydroberberin 505.
— berberin 516.
— berberinal 516.
— berberiniumhydroxyd 516.
— berberinol 516.
— cumolazophenylisoxazolon 328.
Pseudocumyl- s. Trimethylphenyl-.
Pseudodesmethyl-isobutylmethyltetrahydroberberin 483.
— methyltetrahydroberberin 477.
Pseudo-dimethyldihydrodesoxyberberin 479.
— dimethyltetrahydroberberin 479.
— hydantoin 301.
— isoamyldihydrodesoxyberberin 483.
— isoamyltetrahydroberberin 483.
— isobutyldihydrodesoxyberberin 482.
— isobutyltetrahydroberberin 482.
— isonaphthoxazon 289.
— isopropyldihydrodesoxyberberin 480.
— isopropyltetrahydroberberin 480.
— kryptopinchlorid 490.
— methyläthyldihydrodesoxyberberin 481.
Pseudomethyl-äthyltetrahydroberberin 481.
— benzyldihydrodesoxyberberin 506.
— benzyltetrahydroberberin 506.
— berberiniumchlorid 489.
— dihydrodesoxyberberin 478.
— isoamyldihydrodesoxyberberin 484.
— isoamyltetrahydroberberin 484.
— isobutyldihydrodesoxyberberin 484.
— isobutyltetrahydroberberin 484.
— isopropyldihydrodesoxyberberin 482.
— isopropyltetrahydroberberin 482.
— phenyldihydrodesoxyberberin 505.
— phenyltetrahydroberberin 505.
— tetrahydroberberin 478.
Pseudophenyl-dihydrodesoxyberberin 503.
— tetrahydroberberin 503.
Pseudosaccharin-äthyläther 249.
— anilid 267.
— anisalhydrazid 267.
— azid 212.
— benzalhydrazid 267.
— benzoylhydrazid 267.
— hydrazid 267.
Pseudo-thiohydantoin 303.
— thiohydantoinessigsäure 390.
Pukatein 461.
Pyrazo-imidoisocumarazon 49.
— isocumarazon 592.
Pyrazolanthrongelb 150.
Pyrchinacridin 25.
Pyrchinacridin-carbonsäure 89.
— dicarbonsäure 90.
Pyridindicarbonsäureanhydrid 319.
Pyridino-chinazolon 50.
— cumarin s. Cumarinopyridin.
— naphthalsäureanhydrid 341.
— thiophen s. Thiophenopyridin.
Pyrocumarin 461.
Pyrogallin 423.
Pyrogallinmethyläther 423.
Pyroguanazol 200.
Pyromellitsäurebismethylimid 80.
Pyrrylpropylenoxyd 209.

## Q.


Quadriurate 153.
Quecksilber-pentamethylen und Polymere 675.
— verbindungen der Heteroklasse 4 N 191.


## R.


Resorcin-blau, fluorescierendes 257.
— saccharein 501.
Resorufinmethyläther 257.
Rhodan-anthrachinothiazol 358.
— dihydrochlorid 522.
— hydrat 527.
Rhodanin 309.
Rhodanin-essigsäureäthylester 311.
— propionsäure 311.
— säure 309.


## S.


Saccharin 266.
Saccharin-anil 267.
— anisalhydrazon 267.
— benzalhydrazon 267.
— benzoylhydrazon 267.
— carbonsäure 387.
— hydrazon 267.
Salicoyltheobromin 140.
Salicylalbis-methylphenylpyrazolonimid 169.
— phenylmethylpyrazolonimid 169.
Salicylsäure-azobenzolazomethylisoxazolon 316.
— azobenzolazooxymethylisoxazol 316.
— azodiphenylazosulfazon 321.
— carbonsäureamid, Lactam 319.
Sanguinarin 566.
Sarkin 126.
Scopolamin 247, 248.
Scopolaminschwefelsäure 247.
Scopoligenin 245.
Scopolin 245, 246.
Scopolinhydroxymethylat 246.
Scopolyl-bromid 208.
— chlorid 208.
Selen-azin 231.
— methylenblau 417.
Seleno-dinaphthylamin 243, 244.
— diphenylamin 231.
— ditolylamin 234.
Selenonaphthen-bromindolindigo 344.
— indolindigo 342, 344.
— methylindolindigo 345.
Selenonin 417.
Selenophenylnaphthylamin 241.
Selensaccharin 269.
Senfölessigsäure 303.
Solidviolett 432.
Spirodihydantoin 159.
Stammkerne der Heteroklasse 3 N 3.
— der Heteroklasse 4 N 108.
— der Heteroklasse 5 N 192.
— der Heteroklasse 6 N 195.
— der Heteroklasse 8 N 199.
— der Heteroklasse 12 N 201.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 203.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 442.
— der Heteroklasse 3 O, 1 N 552.
— der Heteroklasse 4 O, 1 N 563.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 573.
— der Heteroklasse 3 O, 2 N 640.
— der Heteroklasse 4 O, 2 N 641.
— der Heteroklasse 6 O, 2 N 647.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 649.
— der Heteroklasse 3 O, 3 N 662.
— der Heteroklasse 6 O, 3 N 662.
— der Heteroklasse 1 O, 4 N 663.
— der Heteroklasse 2 O, 4 N 666.
— der Heteroklasse 4 O, 4 N 667.
Stypticin 456.
Styryl-benzoxazol 238.
— benzthiazolin 237.
— isoxazolcarbonsäure 380.
— norhydrohydrastinin 452.
— pyridinochinazolon 56.
Succinimidognoskopin 561.
Sulfazon 273.
Sulfazon-azonaphthol 440.
— methyläther 249.
— sulfonsäure 397.
Sulfinsäuren der Heteroklasse 3 N 96.
Sulfo-aminophenylbenzthiazolcarbonsäure 437.
— benzhydrazidin, Anhydrid 588.
— benzoesäureimid 266.
Sulfonsäuren s. Monosulfonsäuren, Disulfonsäuren usw.
Sulfo-phenylfurylpyrazolon 589.
— phenylmethyltetrazol 110.
— thionaphthenindolindigo 398.
Sulfuryl-indigo 626.
— indoxyl 210.
— indoxylindolindigo 595.
— indoxylmethylketon 277.
— indoxylphenylketon 291.
— indoxylsäureäthylester 376.
— isatin 270.


## T.


Tarkonin 458.
Tarkoninmethyläther 458.
Tetraäthylthionin 414.
Tetraamine der Heteroklasse 1 O, 1 N 420.
Tetraaminodimethyldiphenyl 121.
Tetraazabenzopyren 118.
Tetrabenzophenoxazin 244.
Tetrabrom-acetylanthranil 283.
— acetylanthranilsäure, Anhydrid 283.
— oxyphenoxazon 257.
— resorufin 257.
Tetrachlor-acetylanthranil 282.
— acetylanthranilsäure, Anhydrid 282.
— acetylanthranilsäureformalid 273.
— dioxochlorphenyltetrahydrobenztriazol 66.
— diphenylacetylendiurein 148.
— iminodihydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 222.
— oxoacetyldihydrobenzoxazin 273.
— oxodimethyltetrahydrobenztriazol 41.
— oxoiminotetrahydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 285.
— phenthiazin 228.
— phenthiazinhydroxyäthoxyphenylat, Anhydroverbindung 228.
— phenthiazinoxyd 228.
Tetraformaltrisazin 195.
Tetrahydroanhydro-berberin 474.
— epiberberin 475.

Tetrahydroanhydro-epiberberinmethylsulfat 476.
— isokryptopin 464.
Tetrahydro-berberin 474.
— berberrubin 473.
— cumarinopyridin 286.
— desmethylmethyldihydroberberin 465.
— epiberberin 475.
— homoberberin 474.
— imidazolopicolinsäure 87.
— isonaphthoxazon vgl. Tetrahydropseudoisonaphthoxazon.
— narkotin 522.
— narkotinhydroxymethylat 522.
— pseudoberberin 475.
— pseudoisonaphthoxazon 286.
Tetrahydropyridino-imidazol 9.
— imidazolcarbonsäure 87.
Tetrajodhistidinanhydrid 197.
Tetrakis-azobenzol 199.
— dimethylacetylpyrryläthan 162.
Tetramethyl-acetylleukothionin 415.
— äthoxyhydurilsäure 180.
— alloxantin 182.
— aminohydurilsäure 189.
— anilinohydurilsäure 189.
— bromäthoxyhydurilsäure 181.
— brommethoxyhydurilsäure 181.
— carbonyldixanthin 140.
— dehydrohydurilsäure 165.
— dibromhydurilsäure 164.
— dichlorhydurilsäure 163.
— dihydantoinspiran 160.
— dimethoxydihydroharnsäure 178.
Tetramethylentetrahydrooxazin vgl. 207.
Tetramethyl-harnsäure 156.
— harnsäureglykoldimethyläther 178.
— hydurilsäure 163.
— leukothionin 413.
— leukothioninsulfonsäure 435.
— methoxyhydurilsäure 180.
— methylaminohydurilsäure 189.
— nitroleukothionin 416.
— nitroleukothioninsulfonsäure 435.
— nitrothionin 416.
— oxazin 209.
— phenylnitrilotriessigsäureanhydrid 314.
— phenylpyridinopyrazol 15.
Tetramethyl-pyrromethandicarbonsäureanhydrid vgl. 604.
— selenonin 417.
— spirodihydantoin 160.
— tetrahydrooxazin 205, 206.
— thionin 413.
— triazaindolizin 112.
— triazopyrimidin 112.
— xanthiniumhydroxyd 138.
Tetranitro-benzophenoxazin 240.
— phenoxazin 224, 225.
— phenselenazin 232.
— phenthiazinhydroxyäthoxyphenylat 231.
— phenthiazinoxyd 230.
Tetraoxoverbindungen der Heteroklasse 3 N 79.
— der Heteroklasse 4 N 159.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 352.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 608.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 634.
— der Heteroklasse 1 O, 3 N 654.
— der Heteroklasse 1 O, 4 N 665.
Tetraoxyphenoxazintetracarbonsäuretetraäthylester 385.
Tetraoxyverbindungen der Heteroklasse 2 O, 1 N 519.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 629.
Tetraphenyl-dichinoxalyl 120.
— tetracarbazon 116.
— triazolin 20.
Tetrazene der Heteroklasse 4 N 191.
Tetrazin 111.
Tetrazol 108.
Tetrazol-carbohydrazidin 183.
— carbonsäure 183.
— carbonsäureäthylester 183.
— carbonsäureamid 183.
— carbonsäureamidhydrazon 183.
— carbonsäureimidhydrazid 183.
— carbonsäurenitril 183.
— diazobenzalaminoguanidin 191.
— diazobenzalguanylhydrazid 191.
— diazohydroxyd 190.
— diazophenylhydrazid 191.
Tetrazolinylidentetrazencarbonsäureamid 123.
Tetrazolonbenzalhydrazon 123.
Tetrazolonimid 123.
Tetrazoloxyd 109.
Tetrazolyl-formamidrazon 183.
— tetrazencarbonsäureamid 123.
Theacylon 140.
Thein 136.
Thenoylbenzoesäureoxim, Anhydrid 526.
Theobromin 135.
Theobromincarbonsäureäthylester 139.
— carbäthoxyphenylester 139.
— chlorid 139.
— thymylester 139.
Theophyllin 134.
Thia-(Präfix) 587 Anm.
Thialdin 442.
Thiazol 207.
Thiazol-azoacetylaceton 264.
— diazohydroxyd 263.
Thiazolin 206.
Thiazolon-imid 263.
— nitrosimid 263.
— oxynaphthoylimid 263.
Thiazolthiolthionaphthenindigo 530.
Thiazon 251.
Thienyl-chinolincarbonsäure 381.
— cinchoninsäure 381.
Thio- s. a. Endothio-, Mercapto-, Thion-.
Thio-acetaldin 442.
— ammelin 77.
— benzoesäuresulfinid 268.
— carbonylaminocuprein 658.
— chindolin 239.
— chindolincarbonsäure 382.
— dinaphthanthrachinonylamin 243.
— dinaphthylamin 243.
Thiodiphenochinon-anil 255.
— anilanilid 422.
— anilmethylanilid 422.
Thiodiphenyl- s. a. Diphenylthio-.
Thio-diphenylamin 225.
— ditolylamin 233.
Thioglykoloyl- s. Mercaptoacetyl-.
Thio-harnsäure 157.
— indigoscharlach R 343; Leukobase vgl. 360.
— isocyanursäurediimid 77.
Thionaphthen-benzothiazinindigo 528.
— benzylindolindigo 344.
— chlorbenzylindolindigo 344.
— dibromindolindigo 345.
— dichlorindolindigo 345.
— indolindigo 342, 343, 345.

Thionaphthen-indolindigoanil 343.
— methylindolindigo 344.
Thionaphtheno-chinolin 239.
— cinchoninsäure 382.
Thionaphthen-phenylisoxazol-indigo 529.
— thionthiazolinindigo 530.
Thiondihydro-benzotriazin 44.
— benzotriazinoxyd 45.
— bornylenotriazin 43.
Thionin 412.
Thionmethyldihydrotriaza-indolizin 128.
Thionol 257.
Thionphenylthiodiazolinyl-thioglykolsäure 612.
Thionylindigo 625.
Thiophenmorpholon 273.
Thiophenmorpholon-dioxyd 273.
— dioxydsulfonsäure 397.
Thiophenopyridin 213.
Thiophenyl- s. a. Phenylthio-.
Thio-phenylnaphthylamin 240, 241.
— saccharin 268.
— thiazolidon 260.
— tolylanthrachinothiazol 358.
— xanthin 141.
Thiuret 527.
Thymoxykaffein 167.
Tolanharnstoff 148.
Toluidinblau 417.
Toluidino-benzolazophenyl-thiazol 332.
— dimethylphenoxazin 407.
— dimethylphthalylbenz-thiazolin 428.
— diphenylthiazol 295.
— methylphenylthiazol 400.
— methylthiazolin 261.
— phenylbenzylthiazol 296.
— phenylisoxazol 279.
— phenylphthalylbenzthiazol 429, 430.
— phenylthiazol 280.
— phthalylthiophen-morpholon 430.
Toluolazo-methylisoxazolon 315.
— oxymethylisoxazol 315.
— oxytriazolylacetylglycin-benzalhydrazid 64.
— oxytriazolylessigsäure-benzalhydrazid 64.
— phenylisoxazolon 327.
— triazolonessigsäurebenzal-hydrazid 64.
Toluolsulfonylmethylbenz-triazol 12.
Tolyl-benzooxazin 236.
— benzophenonisoxim vgl. 232.
Tolyl-benzoxazol 236.
— bromanthrachinonotriazol 72.
— brommethylazipyrazolin 8.
— bromphthalylbenztriazol 72.
— chlormethylazipyrazolin 8.
— dioxodiphenylthiazolidin 338, 339.
— dioxothiazolidin 307.
— dioxybenzalrhodanin vgl. Methylphenyldioxy-benzalrhodanin.
Tolyldiphenyl-oxasulfinazol 450.
— oxazolidon 292.
— oxazolon 295.
— oxthiazoloxyd 450.
— oxyphenyltetrahydro-triazin 32.
— triazol 21.
— triazolidin 9.
— triazolin 13.
Tolylimino-nitrophenyl-hydrazonophenyl-thiazolin 333.
— oximinophenylthiazolin 332.
— phenylhydrazonophenyl-thiazolin 332.
Tolyl-isocyanursäure 76.
— jodmethylazipyrazolin 8.
— mercaptobenzoylenbenz-isothiazol 358.
— mercaptotetrazol 124.
— methylbenztriazol 12.
— methyltetrazol 110.
— naphthotriazol 17.
Tolyloxo-methylpyrazolinyl-tolyloxomethylpyrazo-linylidenmethan 145.
— phenylpyrazolinyltolyloxo-phenylpyrazolinyliden-methan 150.
— phenyltetrahydrotriazin 48.
— thionthiazolidyliden-barbitursäure 658.
— thiontrioxohexahydro-pyrimidylidenthiazolidin 658.
Tolyloxotolylimino-anilino-methylenthiazolidin 350.
— phenyliminomethyl-thiazolidin 350.
Tolyloxy-kaffein 167.
— phenyldihydrotriazin 48.
Tolylpentamethylen-arsin 671.
— arsindichlorid 671.
— arsinoxyd 671.
— phosphin 668.
Tolyl-phenmorpholin 234.
— phenyloxazolon 281, 282.
— pseudothiohydantoin 307.
— rhodanin 310.
Tolyl-rhodaninalloxan 658.
— senfölglykolid 307.
— tetrazol 109.
— tetrazolsulfonsäure 187.
— tetrazolthion 124.
— thiazolidonanil 259.
— thiuret 527.
— triphenyltetrahydrotriazin 21.
Tri- s. a. Tris-.
Triacetontetrapyrrol 116.
Triäthyl-carbazyldiphthalid 661.
— cyanurat 35.
Triäthylidentriamin 3.
Triäthyl-kaffolid 657.
— triazin 9.
Triamine der Heteroklasse 3 N 104.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 419.
Triamino-melamin 75.
— naphthalinsulfonsäure, Sultam 409.
— phenazselenoniumhydr-oxyd 419.
— phenazthioniumhydroxyd 419.
— phenoxazin 419.
— triazin 74.
— trimethyltrimethylen-triamin vgl. 4.
Trianilinomelamin 75.
Triaza-indolizin 111.
— naphthinden 19.
— perinaphthinden 19.
Triazene der Heteroklasse 4 N 190.
Triazintricarbonsäure, Derivate 91.
Triazo- s. a. Azido-.
Triazol 5.
Triazol-azonaphthol 106.
— azonaphthylamin 106.
— carbonsäure 86.
— dicarbonsäure 90.
Triazolidoncarbonsäureäthyl-ester vgl. 92.
Triazolon 36.
Triazolon-carbonsäureäthyl-ester 92.
— carbonsäureamid 93.
— carbonsäuremethylester 92.
— essigsäure 37.
— essigsäurebenzalhydrazid 38.
— essigsäurehydrazid 37.
— essigsäureisopropyliden-hydrazid 38.
— imid 38.
Triazolophenazinarsonsäure 194.
Tribenzoylaminourazol 60.

Tribenzyl-cyanurat 35.
— isocyanurat 76.
— isocyanursäure 76.
Tribromanthranil 212.
Tricarbonsäuren der Heteroklasse 3 N 91.
Trichinolinobenzol 27.
Trichlordihydronaphthsultam 221 Anm.
Trichlorimino-anilinodihydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 284.
— dihydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 221.
— phenyliminotetrahydronaphthalinsulfonsäure, Anhydrid 284.
Trichlormethylbistribrommethyl-acetyldioxaazacycloheptanon 524.
— benzoyldioxaazacycloheptanon 524.
— dioxaazacycloheptanon 524.
Trichlor-naphthsultam 221.
— phenazthioniumhydroxyd 228.
— phenthiazinoxyd 228.
— puringlucosidtetraacetat vgl. 111.
— triazin 7.
— trichloroxyäthoxypropionylbenzamid 523.
— trimethylentriamin 3.
Tricyantriazin 91.
Triformalglycin 442.
Trihydrazinotriazin 75.
Trihydrazonohexahydrotriazin 75.
Triimino-hexahydrotriazin 74.
— trimethylhexahydrotriazin 76.
— triphenylhexahydrotriazin 76.
— triscarboxyaminohexahydrotriazin, Trilactam 200.
Trimethoxymethylendioxydidehydroberbin 514, 517.
— tetradehydroberbiniumhydroxyd 522.
Trimethoxy-phenylbenzthiazol 258.
— phenylisobenzaldoxim vgl. 258.
Trimethyläthoxy-isoharnsäure 171.
— xanthin 167.
Trimethyläthyl-diäthoxydihydroharnsäure 179.
— dihydantoinspiran 160.
— dimethoxydihydroharnsäure 178.
— harnsäure 156, 157.
Trimethyläthylharnsäureglykol-diäthyläther 179.
— dimethyläther 178.
Trimethyl-äthylspirodihydantoin 160.
— benzoxazol 216.
— carbonyldixanthin 139.
— chlorisoharnsäure 158.
— chlorxanthin 140.
— cyanurat 35.
— cyanursäure 76.
— desoxyxanthin 125.
— diäthoxydihydroharnsäure 178.
— dihydantoinspiran 159.
— dihydrodithiazin 442.
— dimethoxydihydroharnsäure 177.
— dioxotetrahydropurin 142; s. a. Trimethylxanthin.
— dioxydihydroharnsäure 177.
Trimethylentetrahydrooxazin vgl. 207.
Trimethyl-guaninhydroxymethylat 138.
— harnsäure 156.
— harnsäureglykol 177.
Trimethylharnsäureglykol-äthyläther 177.
— diäthyläther 178.
— dimethyläther 177.
— methyläther 177.
Trimethyl-hexahydrotriazin 3.
— imidazoleninoxyd vgl. 573.
— isocyanurat 76.
— isocyanursäure 76.
— isomelamin 76.
— kaffolid 656.
— methoxyisoharnsäure 171.
— oxoiminotetrahydropurinhydroxymethylat 138.
— oxyäthoxydihydroharnsäure 177.
— oxydihydroharnsäure 170.
— oxymethoxydihydroharnsäure 177.
— paramid 80.
Trimethylphenyl-diphenyltriazolin 14.
— oxazin 219.
— pseudothiohydantoin 308.
— pyridinopyrazol 15.
— tetrahydrooxazin 212.
— thionin 415.
— triazolin 4.
Trimethyl-phthalidylidenpyrrolenin 293.
— pyrrolenphthalid 293.
— spirodihydantoin 159.
— tetrahydrooxazin 205.
— tetrahydrooxazincarbonsäureäthylester vgl. 206.
— triazaindolizin 112.
— triazopyrimidin 112.
Trimethyl-triiminohexahydrotriazin 76.
— trimethylentriamin 3.
— triphenylmelamin 104.
— xanthin 136.
Trinaphthyl-melamin 75.
— triazin 28.
Trinitro-acetaminophenoxazin 402, 405.
— aminophenoxazin 402.
— benzylhydrokotarnin 459.
— bisbenzaminomethyldiphenylsulfid 407 Anm.
— methylphenoxazin 233.
Trinitromethylxylylenbismethoxymethylendioxymethyltetrahydroisochinolin 646.
— methylmethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 646.
Trinitro-oxyphenthiazinoxyd 231.
— phenoxazin 224.
— phenselenazin 232.
— phenthiazin 230.
Trinitrosotrimethylentriamin 3.
Trinitroxylylenbis-methoxymethylendioxymethyltetrahydroisochinolin 645.
— methylmethoxymethylendioxytetrahydroisochinolin 645.
Trioxo-furfurylidenhexahydropyrimidin 607.
— hexahydropurin 151, 157.
— hexahydropyrrolopyrimidin 78.
— hexahydrotriazin 73.
— phenyldihydroanthracenooxazin 351.
— tetrahydroanthracenooxazin 351.
— thionmethylthiatetraazaoktahydroanthracen 665.
Trioxoverbindungen der Heteroklasse 3 N 73.
— der Heteroklasse 4 N 150.
— der Heteroklasse 5 N 194.
— der Heteroklasse 9 N 200.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 349.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 530.
— der Heteroklasse 1 O, 2 N 607.
— der Heteroklasse 2 O, 2 N 634.
— der Heteroklasse 4 O, 2 N 646.
— der Heteroklasse 1 O, 4 N 664.
Trioxyanhydromethylberberin 541.

Trioxy-diaminodihydroacridylpyridincarbonsäure, Lacton 621.
— dicarboxyphenylisoxazolon, Diäthylester 394.
— dihydrophenarsazin 673.
— kyaphenin 36.
— methylendioxydidehydroberbin vgl. 513.
— oxoisoxazolinylisophthalsäurediäthylester 394.
Trioxyphenoxazontetracarbonsäure-tetraäthylester 386.
— tetraäthylesteroxyd 386.
Trioxy-purin 151.
— tetraoxomethylenaminododekahydrodipyrimidyl 190.
— triazin 73.
Trioxyverbindungen der Heteroklasse 3 N 35.
— der Heteroklasse 1 O, 1 N 258.
— der Heteroklasse 2 O, 1 N 509.
Triphenyl-chinoxalinotriazol 193.
— endothiotriazolin 650.
— endoxytriazolin 650.
— guanidinobenzthiazol 399.
— isocyanurat 76.
— isocyanursäure 76.
— isomelamin 76.
— isoxazol 244.
— isoxazolin 243.
— oxasulfinazol 450.
— oxazol 244.
— oxazolidon 292.
— oxazolon 295.
— oxthiazoloxyd 450.
— paramid 80.
— tolyltetrahydrotriazin 21.
— triazin 24.
— triazol 21.
— triazolin 13, 14.
— triazolon 47.
— triazolthion 47.
— tribenzylmelamin 105.
— triiminohexahydrotriazin 76.
Tripyridyl-hexahydrotriazin 196.
— trimethylentriamin 196.
Tris- s. a. Tri-.
Trisazidomethyl-isocyanurat vgl. 77.
— isocyanursäure vgl. 77.
Trisbenzylanilinotriazin 105.
Triscarbäthoxy-anilinotriazin 75.
— phenyliminohexahydrotriazin 75.
— phenylmelamin 75.
Triscarbomethoxy-anilinotriazin 75.
— phenyliminohexahydrotriazin 75.
— phenylmelamin 75.
Tris-chloranilinotriazin 74.
— chlorphenyliminohexahydrotriazin 74.
— chlorphenylmelamin 74.
— dichloranilinotriazin 74.
— dichlorphenyliminohexahydrotriazin 74.
— dichlorphenylmelamin 74.
— dimethylphenyltriazin 24.
— methoxyphenyltriazin 36.
— methylanilinotriazin 104.
— methylendioxyphenyltriazin 662.
— methylindolylmethan 25.
— naphthylaminotriazin 75.
— naphthyliminohexahydrotriazin 75.
— nitroanilinotriazin 74.
— nitrobenzyltrimethylentriamin 3.
— nitrophenyliminohexahydrotriazin 74.
— nitrophenylmelamin 74.
— oxyphenyltriazin 36.
— phenylhydrazinotriazin 75.
— phenylhydrazonohexahydrotriazin 75.
Trisphenylthionthiodiazolinylmercapto-methan 611.
— resorcin 611.
Tristhionphenylthiodiazolinylmercapto-methan 611.
— resorcin 611.
Tristrichlormethyl-acetyldioxaazacycloheptanon 523.
— benzoyldioxaazacycloheptanon 523.
— dioxaazacycloheptanon 523.
— dioxaazacycloheptanoncarbonsäureäthylester 524.
Trisulfurylisatodinitril 271.
Trithiocyanursäuretrimethylester 35.
Tritolyltriazin 24.
Tropoyl-scopin 247, 248.
— scopinhydroxymethylat 248; Anhydrid des Schwefelsäureesters 248.

U.

Urate 153.
Urazin 60.
Urazol 56.
Urazoldiimid 57.
Ureido-hydrokotarnin 456 Anm.
— methylphenylthiazol 401.
— oxomethyldihydrodiazabenzoindolizin 50.
— oxophenyldihydrodiazabenzoindolizin 54.
Ureylenbenztriazol 193.

V.

Veratrumsäuresulfinid 363.
Veratryl-norhydrastinin 466.
— norhydrohydrastinin 463.
Verbindung $C_2HN_5$ 38.
— $C_2H_3ON_5$ 38.
— $C_2HN_5Cl_3Au$ 38.
— $C_3H_3N_5$ 39.
— $C_3H_3N_5Cl_3Au$ 39.
— $C_4H_{10}O_6N_4$ 154.
— $C_4H_{11}O_4N$ 647.
— $C_5H_8N_4$ 111.
— $C_5H_5O_5N_3$ 461.
— $C_5H_7O_3N_3$ 176.
— $C_5H_8ON_2S$ 4.
— $C_5H_8O_2N_2S$ 4.
— $C_6H_7O_3N_3$ 655.
— $C_6H_{10}O_4N_2$ 630.
— $C_6H_3ON_2Cl_7$ 573.
— $C_6H_{10}O_2N_2S$ 4.
— $C_7H_6NIS$ 210.
— $(C_8H_7ON)_x$ 4.
— $C_8H_{11}O_3N_3$ 657.
— $C_8H_{12}ON_5$ 203.
— $C_8H_{10}O_2N_2S_2$ 265.
— $C_8H_{12}O_2N_6S_2$ 262.
— $C_8H_{13}ON_5S_2$ 262.
— $C_8H_{13}N_2I_3S_4Hg$ 260.
— $C_9H_{10}O_3N_2$ 264.
— $C_9H_{12}O_6N_6$ 190.
— $C_9H_7O_2NS$ 270.
— $C_9H_8ON_4S_2$ 610.
— $C_9H_{11}ONS$ 215.
— $C_{10}H_8O_6N_2$ 609.
— $C_{10}H_{12}O_2N_2$ 319.
— $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl$ 30.
— $C_{11}H_8O_6N_2$ 609.
— $C_{11}H_{10}O_5N_2$ 364.
— $C_{11}H_{10}O_6N_2$ 609.
— $C_{11}H_{12}O_2N_4$ 146.
— $C_{11}H_{10}O_5N_2S$ 609.
— $C_{12}H_8O_4N_2$ 80.
— $C_{12}H_9O_3N$ 78.
— $C_{12}H_{10}O_4N_4$ 667.
— $C_{12}H_{14}O_2N_2$ 78.
— $C_{12}H_{14}O_4N_2$ 584.
— $C_{12}H_{14}O_7N_2$ 386.
— $C_{12}H_{17}O_2N$ 204.
— $C_{12}H_3O_2N_3Cl_8$ 100.
— $C_{12}H_7ON_3S$ 411.
— $C_{12}H_8O_4NCl_5$ 524.
— $C_{12}H_{10}O_2N_4S_2$ 667.
— $C_{12}H_{10}O_5NCl_5$ 524.
— $C_{13}H_{17}O_2N_3$ 43.

Verbindung $C_{13}H_{19}O_2N$ 204.
— $C_{13}H_5O_3NCl_4$ 288.
— $C_{14}H_7O_3N_3Cl_4$ 29.
— $C_{14}H_7O_4NCl_6$ 523.
— $C_{14}H_{11}ON_4Cl$ 48.
— $C_{14}H_{11}O_5NCl_6$ 523.
— $C_{14}H_7O_4NCl_2Br_6$ 524.
— $C_{14}H_7O_4NSSe$ 398.
— $C_{15}H_{13}ON_3$ 147.
— $C_{15}H_{13}O_2N$ 253.
— $C_{15}H_{13}N_3S$ 148.
— $C_{15}H_{14}O_6N_2$ 533.
— $C_{15}H_{13}ON_3S$ 62.
— $C_{16}H_{10}O_4N_4$ 64.
— $C_{16}H_{11}O_3N_3$ 37.
— $C_{16}H_{12}O_6N_4$ 4.
— $C_{16}H_{13}O_2N_3$ 327.
— $C_{16}H_{14}O_6N_6$ 188.
— $C_{16}H_{15}O_3N_3$ 574.
— $C_{16}H_{15}N_3S_3$ 610.
— $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ 333.
— $C_{16}H_{12}ON_2S_2$ 273.
— $C_{16}H_{15}ON_3S$ 62.
— $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ 259.
— $C_{16}H_{16}N_3IS_2$ 652.
— $C_{16}H_{18}O_8N_4S_5$ 321.
— $C_{17}H_{22}O_2N_2$ 162.
— $C_{17}H_{17}O_2N_2IS$ 549.
— $C_{19}H_{12}O_4$ 596.
— $C_{18}H_{11}O_3N$ 346
Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_6$ 65.
— $C_{18}H_{18}ON_2$ 24.
— $C_{18}H_{16}O_2N_2$ 78.
— $C_{18}H_{17}O_3N_3$ 322.
— $C_{18}H_{19}O_2N_3$ 43.
— $C_{18}H_{19}O_2N_2IS$ 549.
— $C_{19}H_{14}O_5$ 593.
— $C_{19}H_{14}O_6N_2$ 536.
— $C_{19}H_{13}O_5NCl_6$ 523.
— $C_{19}H_{15}O_5NBr_2$ 537.
— $C_{20}H_{15}ON_3$ 212.
— $C_{20}H_{21}O_4N$ 341.
— $C_{20}H_{19}O_2NS$ 343.
— $C_{20}H_{20}N_4I_4S_6Hg$ 612.
— $C_{21}H_{17}ON$ 244.
— $C_{21}H_{17}O_6N$ 536.
— $(C_{21}H_{19}O_4N)_x$ 490.
— $(C_{21}H_{19}O_6N)_x$ 489.
— $(C_{21}H_{21}O_5N)_x$ 489.
— $C_{21}H_{21}O_6N$ 486.
— $C_{21}H_{15}O_6N_5S_3$ 271.
— $C_{21}H_{17}ON_5S$ 62.
— $C_{21}H_{17}O_6NBr_2$ 537.
— $C_{22}H_{17}O_2N_3$ 212.
— $C_{22}H_{21}O_{12}N$ 395 Z. 13 v. o.
— $C_{22}H_{25}O_4N$ 569.
— $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ 324.
— $C_{23}H_{20}O_2N_4$ 146.
— $C_{23}H_{21}ON_5S$ 62.
— $C_{24}H_{16}N_8$ 199.
Verbindung $C_{24}H_{23}O_{14}N$ 395.
— $C_{24}H_{19}O_4N_3S$ 418.
— $C_{27}H_{25}O_4N_3$ 500.
— $C_{28}H_{20}O_3N_2$ 584.
— $C_{28}H_{29}O_4N$ 509.
— $C_{28}H_{21}O_3N_3S$ 339.
— $C_{28}H_{23}ON_5S$ 62.
— $C_{29}H_{26}O_{10}N_2$ 638.
— $C_{29}H_{30}O_8N_2$ 637.
— $C_{29}H_{21}O_{10}N_5S_2$ 364.
— $C_{30}H_{22}O_4N_4$ 666.
— $C_{32}H_{30}ON_4$ 620.
— $C_{32}H_{36}O_8N_6S_5$ 414.
— $C_{34}H_{44}N_4$ 118.
— $C_{34}H_{40}O_4N_4$ 162.
— $C_{39}H_{30}O_{10}N_2$ 638.
Vinylbenzylmorpholin 204.

## X.

Xanthin 131.
Xylol-azomethylisoxazolon 315.
— azooxymethylisoxazol 315.
— azophenylisoxazolon 328.
— sulfonsäureazophenylisoxazolon 329.
Xylylenmorpholiniumhydroxyd 204.

# Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

## Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 376 Zeile 15 v. o. statt: „0,704 g" lies: „0,070 g".

## Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 17 Zeile 4 v. o. statt: „unlösliche Cyansäure" lies: „unlösliche Cyanursäure".
„ 61 „ 1 v. o. statt: „5-Azido-tetrazol" lies: „5-Amino-tetrazol".
„ 78 „ 30 v. o. streiche: „und 4.4'-Dioxy-2.2'-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5')".
„ 277 „ 8—7 v. u. streiche: „und geringe Mengen 4.4'-Dioxy-2.2'-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5')".

## Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 332 Zeile 2 v. u. statt: ***„des α.γ-Diphenyl-butadiens"*** lies: ***„eines α.δ-Diphenyl-α.γ-butadiens".***

## Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 60 Zeile 2 v. o. statt: „$NaC_7H_5O_2 + H_2O$" lies: „wasserfreies Salz".

## Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 464 Zeile 4 v. o. statt: „(Syst. No. 4298)" lies: „(Syst. No. 4300)".

## Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

Seite 284 Zeile 17 v. u. statt: **„N.N'-Diphenyl-N.N-diacetyl-"** lies: **„N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-".**
„ 305 „ 5 v. u. statt: **„2-Oxy-3-methoxy-benzalaldehyd"** lies: **„2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd".**
„ 431 „ 2 v. o. statt: „Syst. No. 4298" lies: *„Hptw. Bd. XXVII, S. 209".*

## Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

Seite 126 Zeile 21 v. u. nach: „verd. Salpetersäure" füge ein: „und längerer Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak unter Luftzutritt".
„ 126 „ 19 v. u. nach: „2354" füge ein: „, 2364".
„ 197 Textzeile 18, 12 und 6 v. u. hinter: „Alkohol" schalte ein: „und nachfolgendem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid".
„ 728 „ 16 v. u. statt: „Syst. No. 4628" lies: „Syst. No. 4195"; die danebenstehende Formel ist zu ersetzen durch die Formel:

„$CH_3\cdot$[Benzolring]—$N(CH_3)\cdot O\cdot SO_3H$ ‖ S—CH"

„ 738 Zeile 19 v. o. statt: „Syst. No. 4628" lies: „Syst. No. 4333"; die Formel II ist zu ersetzen durch die Formel:

„$CH_3\cdot$[Benzolring]—$\overset{+}{N}\cdot CH_3$ ‖ S—CH ; $\bar{O}\cdot SO_2$" .

„ 750 „ 4 v. u. statt: „*C.* **1911** I" lies: „*C.* **1911** II".
„ 751 „ 3 v. o. statt: „*C.* **1911** I" lies: „*C.* **1911** II".
„ 753 „ 7 v. u. statt: „*C.* **1911** I" lies: „*C.* **1911** II".

## Zu Bd. XV/XVI des Ergänzungswerks.

Seite 62 Zeile 2—1 v. u. statt: „die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C—N \cdot C_6H_5$ / $S—C(CH_3) \cdot OH$ (Syst. No. 4300) (BUSCH, Priv.-Mitt.; vgl. MCKEE, *Soc.* 107, 1137)" lies: „1.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid (S. 73) (MCKEE, *Soc.* 107, 1137)."
„ 74 „ 18—17 v. u. statt: „1.4-Diphenyl-5-mercapto-1.2.4-triazolon-(3)" lies: „1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin".
„ 187 „ 4 v. o. statt: „(korr.)" lies: „(unkorr.)".
„ 401 „ 5—6 v. o. streiche: „oder 23%iger Salzsäure".

## Zu Bd. XVII/XIX des Ergänzungswerks.

Seite 796 Zeile 6 v. u. statt: „Kochen der erhaltenen Lösung mit Natronlauge" lies: „Kochen der erhaltenen Ammoniumbase mit Wasser".

## Zu Bd. XXIII/XXV des Ergänzungswerks.

Seite 79 Zeile 12 v. o. bei: „3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}N_3$" schalte ein: „F: 198° (POPE, TAYLOR, *Soc.* 103, 1764). — Pikrat $C_{23}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 190° bis 192° (P., T.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Versuche zur Spaltung in opt. Isomere: P., T."
„ 248 „ 15 v. u. statt: „Wasser" lies: „verd. Alkohol".
„ 248 „ 16 v. u. hinter: „bis 135°" füge ein: „Phenyl-hydrazidopyrazoisocumarazon $CO \cdot N(NH_2) \cdot C:CH$ / $C_6H_4$———N—N $>C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3882)".
„ 248 „ 19—17 v. u. streiche: „Hydrazinhydrat ........ beim Erhitzen mit".
„ 607 „ 1 v. u. und Seite 608 Zeile 1 v. o. streiche: „oder aus dem Äthyl-kaffolid HN—CO / OC—O $>C$——NH / OC·N($C_2H_5$) $>CO$ (Syst. No. 4673)".
„ 608 „ 3 v. o. streiche: „Beim Kochen mit Chromschwefelsäure entsteht Äthylparabansäure".
„ 693 „ 18 v. o. statt: „vorhergehenden" lies: „nachfolgenden".
„ 705 „ 19 v. o. hinter: „Lösung" füge ein: „in Gegenwart von Ammoniumacetat".
„ 708 „ 31 v. o. statt: „144" lies: „179".

## Zu Bd. XXVI/XXVII des Ergänzungswerks.

Seite 488 hinter Zeile 5 v. o. schalte ein: „3a. ***12.13-Dioxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin*** $C_{19}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

**12.13-Dimethoxy-2.3-methylendioxy-16.17-didehydro-berbin, Desoxypseudoberberin, „Dihydropseudoberberin"** $C_{20}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_3$). *B.* Beim Kochen von Pseudoberberiniumchlorid mit 25%iger Kalilauge, neben Oxypseudoberberin (S. 538) (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* 125 [1924], 1691, 1699). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 165—167°. — Hydrochlorid. F: 253—255° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser".

Seite 550 Zeile 7 v. o. statt: „-16.17-dihydro-" lies: „-16.17-didehydro-".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.




AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA